ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επιτυχία των εργαστηριακών ασκήσεων στο εργαστήριο Χημείας εδραιώνεται με: α) την καλή θεωρητική κατάρτιση των ασκουμένων φοιτητών, την επιστημονική φύση και σημασία του κάθε πειράματος που θα διεξαχθεί, τις τεχνικές που θα χρησιμοποιηθούν και β) την εξοικείωση των ασκουμένων φοιτητών με την υλικοτεχνική υποδομή του εργαστηρίου, στο οποίο θα διεξαχθούν τα πειράματα κάτω από την συνεχή καθοδήγηση έμπειρων διδασκόντων, την προσφορά δυνατότητας για ατομική και συλλογική εξάσκηση, και τους κανόνες ασφαλείας και την πρακτική εφαρμογή τους στο εργαστήριο.

Συνολικά, η επιδιωκόμενη πειραματική δραστηριότητα στο εργαστήριο οδηγεί στην απόκτηση θεωρητικής και πρακτικής γνώσης που εμπεδώνεται στον ασκούμενο με τη μορφή επιστημονικής εμπειρίας. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει και στηρίζεται σε αρχές και κανόνες που τίθενται παρακάτω:

Οργάνωση

Η είσοδος στο εργαστήριο σηματοδοτεί την είσοδο του νέου πειραματιστή στην επιστήμη της πειραματικής χημείας που εκφράζεται από την κατάλληλη επιστημονική γνώση και την απαραίτητη υλικοτεχνική υποστήριξη για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Δεδομένης της σύνθετης φύσης των πειραμάτων που απαιτούν μεταφορά της θεωρητικής χημικής γνώσης στον εργαστηριακό πάγκο και υλοποίηση τεχνικών και μεθόδων μέσα από γυαλικά, συσκευές και όργανα τεχνολογίας, είναι άκρως απαραίτητη η επίγνωση της οργανωτικής προπαρασκευής, η απόκτηση ικανοτήτων και δεξιοτεχνίας του εκπαιδευόμενου, και η προσήλωσή του στην οργανωτική διάρθρωση του κάθε πειράματος. Η συστηματική οργάνωση εκφράζεται με α) την σωστή τοποθέτηση και απογραφή των συσκευών που θα χρησιμοποιηθούν καθ' όλη τη διάρκεια του εργαστηριακού εξάμηνου, β) τον επισταμένο καθαρισμό των συσκευών και τη φύλαξή τους μετά το τέλος κάθε πειράματος, γ) την διορατική χρησιμοποίηση των υπαρχόντων συσκευών στην διεξαγωγή των πειραμάτων, δ) την εφαρμογή των κανόνων ασφαλείας στην υλοποίηση των τεχνικών που χρησιμοποιούνται για την διεξαγωγή των πειραμάτων σε διατεταγμένα χρονικά όρια και ε) την συστηματική συλλογή δεδομένων και την εξίσου σημαντική χρησιμοποίησή τους στην συγγραφή της αναφοράς με την δομή και τα συμπεράσματα των διεξαχθέντων πειραμάτων.

Συγκρότηση

Η παρουσία στο εργαστήριο χημείας προϋποθέτει ψυχική ακεραιότητα, επιστημονική δίψα για την απόκτηση νέας γνώσης και πειραματικής εμπειρίας, και προσήλωση στους κανόνες ασφαλείας σε συνδυασμό με εγρήγορση για την αποφυγή κινδύνων και αποσόβηση ατυχημάτων. Δεδομένου ότι ο στόχος του εργαστηρίου είναι:

α) η εξάσκηση του νέου πειραματιστή σε τεχνικές, μεθόδους και τεχνολογίες αιχμής,

β) η απόκτηση πειραματικής εμπειρίας και

γ) η ανάδειξη της επιστημονικής οντότητας του πειραματιστή, κρίνεται άκρως απαραίτητη η συγκροτημένη παρουσία του εκπαιδευόμενου από την είσοδό του στο εργαστήριο μέχρι την παράδοση των εργαστηριακών ασκήσεων και την έξοδό του από αυτό.

Καθαριότητα στο εργαστήριο

Η επιτυχία της διεξαγωγής των εργαστηριακών ασκήσεων εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την καθαριότητα των εργαστηριακών γυαλικών και συσκευών που χρησιμοποιούνται. Από την απλή ράβδο ανάδευσης μέχρι την κωνική φιάλη και την προχοΐδα τιτλοδότησης, όλα τα σκεύη τα οποία χρησιμοποιούνται θα πρέπει να καθαρίζονται επιμελώς και να φυλάσσονται σε ασφαλές μέρος, έτσι ώστε να είναι έτοιμα για το επόμενο πείραμα. Ο έλεγχος της καθαριότητας γίνεται λεπτομερώς από κάθε ασκούμενο πειραματιστή προ της έναρξης διεξαγωγής κάθε πειράματος μέχρι το τέλος αυτής. Η καθαριότητα συνδέεται άμεσα με την ανάπτυξη επιστημονικής συμπεριφοράς στο εργαστήριο, τον στόχο κάθε πειράματος και την προσεκτική απομάκρυνση αποβλήτων με σεβασμό προς το περιβάλλον.

Χειρισμός αντιδραστηρίων

Οι εργαστηριακές ασκήσεις περιλαμβάνουν τη χρήση χημικών αντιδραστηρίων. Τα χημικά αντιδραστήρια συνεπώς αποτελούν αναπόσπαστο μέρος των εργαστηριακών ασκήσεων και ως τέτοια πρέπει να αντιμετωπίζονται με τη δέουσα προσοχή.

- **Τοξικά αντιδραστήρια**

Σε όλες τις περιπτώσεις τα χημικά αντιδραστήρια θεωρούνται ότι είναι τοξικά. Συνεπώς, οποιαδήποτε επαφή με αυτά μέσω του δέρματος πρέπει να αποφεύγεται. Με την ίδια λογική, όσφρηση στερεών και υγρών χημικών πρέπει να αποφεύγεται καθόσον και αυτή είναι δυνατόν να οδηγήσει σε επαφή με το δέρμα ή εσωτερικά όργανα του σώματος (π.χ. το αναπνευστικό σύστημα) με επώδυνες επιπτώσεις βραχυπρόθεσμου ή μακροπρόθεσμου χαρακτήρα. Στα πλαίσια τέτοιων χειρισμών πρέπει να αποδίδεται ιδιαίτερη προσοχή στην

περίπτωση διαβρωτικών υγρών, όπως είναι τα διάφορα οξέα και βάσεις, ή τα πτητικά υγρά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενός τέτοιου υγρού είναι ο μεταλλικός υδράργυρος. Στην φυσική του μορφή είναι υγρό ιδιαίτερα πτητικό και άκρως τοξικό. Η χρήση του επιβάλλεται να γίνεται μέσα σε απαγωγό και με μεγάλη προσοχή για την αποφυγή επαφής με το δέρμα, καθόσον απορροφάται πάρα πολύ εύκολα με όλες τις τοξικές και θανατηφόρες επιδράσεις του στην ανθρώπινη φυσιολογία. Η τοξικότητα των αντιδραστηρίων θεωρείται δεδομένη και ποικίλει ανάλογα με την ποσότητα και το χρόνο έκθεσης στον ανθρώπινο οργανισμό. Συνεπώς, συνιστάται έντονα η χρήση επικίνδυνων και τοξικών αντιδραστηρίων αποκλειστικά και μόνον σε χώρο που αερίζεται επαρκώς και σε χώρους που ενδείκνυνται από την διεθνή χημική πρακτική και δεοντολογία. Τέτοιοι χώροι είναι οι ειδικά κατασκευασμένοι απαγωγοί.

Αξίζει να σημειωθεί ότι όσα ελέχθησαν για τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια ισχύουν και για τα προϊόντα υλικά αντιδράσεων στο εργαστήριο κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων. Τα προϊόντα υλικά δεν είναι ασφαλή και πρέπει να θεωρούνται εξίσου επικίνδυνα και τοξικά όσο και τα αρχικά υλικά. Δεν πρέπει να διαφεύγει της προσοχής κανενός ότι και τα προϊόντα υλικά είναι και αυτά αντιδραστήρια (καθόσον μπορούν να χρησιμοποιηθούν περαιτέρω σε άλλα πειράματα).

- **Άγνωστα αντιδραστήρια**

Ιδιαίτερης προσοχής χρήζουν χημικά αντιδραστήρια, τα οποία βρίσκονται σε δοχεία και σκεύη μη επαρκώς σεσημασμένα με τις απαραίτητες πληροφορίες. Τα αντιδραστήρια αυτά θεωρούνται άγνωστα και ως εκ τούτου άκρως επικίνδυνα. Τα αντιδραστήρια αυτά τοποθετούνται σε ειδικές προθήκες για περαιτέρω αναγνώριση και διάθεση ή προώθηση στα απόβλητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι διεθνείς κανόνες επιβάλλουν την πλήρη αναγνώριση των αγνώστων χημικών ουσιών προ της οποιασδήποτε προώθησής τους στα χημικά απόβλητα.

- **Επικίνδυνα αντιδραστήρια**

Με βάση τα προαναφερθέντα, όλα τα χημικά αντιδραστήρια θεωρούνται επικίνδυνα με τα άγνωστα αντιδραστήρια να κρίνονται ως άκρως επικίνδυνα. Άκρως επικίνδυνα είναι όλα εκείνα τα αντιδραστήρια, τα οποία φέρονται να γνωστοποιούν τον μελλοντικό τους χρήστη για τις ιδιότητές τους, φυσικές, χημικές και βιολογικές. Ιδιαίτερης προσοχής χρήζουν τα αντιδραστήρια τα οποία:

α) φέρονται ως τοξικά κατά την επαφή με τον ανθρώπινο οργανισμό

β) είναι εκρηκτικά ή είναι σε θέση, κατά τη συμμετοχή τους σε χημικές αντιδράσεις ή κάτω από συγκεκριμένες φυσικές ή χημικές συνθήκες, να εκτονωθούν βίαια και

γ) προκαλούν βιολογικές αντιδράσεις ή ενέχονται στην παρέκκλιση της ανθρώπινης βιολογίας και φυσιολογία με αποτέλεσμα την εμφάνιση παθολογικών καταστάσεων (γενετικές και μη).

Κατά τη χρησιμοποίηση χημικών αντιδραστηρίων θα πρέπει να ληφθούν υπόψη του πειραματιστή ορισμένα δεδομένα. Αυτά περιλαμβάνουν τα παρακάτω:

α) Κατά τη ζύγιση αντιδραστηρίων δεν εισάγεται σπάτουλα στο δοχείο με το αντιδραστήριο. Ικανή ποσότητα από το αντιδραστήριο μεταφέρεται σε άλλο υποδοχέα (λέμβο ζύγισης) και από εκεί μεταφέρεται στο δοχείο ζύγισης. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η επανειλημμένη εισαγωγή της σπάτουλας στο δοχείο με το αντιδραστήριο και η πιθανή μόλυνση του αντιδραστηρίου.

β) Κατά τη διάρκεια της ζύγισης δεν επαναφέρεται περίσσεια του αντιδραστηρίου στο αρχικό δοχείο του αντιδραστηρίου. Με τον τρόπο αυτό αποσοβείται πιθανή μόλυνση του δοχείου του αντιδραστηρίου. Ο στόχος είναι να επιτυγχάνεται η όσο το δυνατόν ακριβής μεταφορά της κατάλληλης ποσότητας του επιθυμητού αντιδραστηρίου αποφεύγοντας τη σπατάλη.

γ) Συνιστάται η χρήση γυάλινης ή πλαστικής σπάτουλας, όπου αυτό είναι αναγκαίο. Δεν χρησιμοποιείται μεταλλική σπάτουλα σε χημικά αντιδραστήρια, τα οποία είναι μέταλλα ή είναι αντιδραστήρια που εκρήγνυνται κατά την επαφή τους με μεταλλική επιφάνεια (π.χ. υπερχλωρικά άλατα, στερεά υπεροξείδια, κ.ά.).

δ) Η χρήση σπάτουλας κατά τη μεταφορά στερεού ή υγρού αντιδραστηρίου καλό είναι να αποφεύγεται. Η μεταφορά αντιδραστηρίου μπορεί να γίνει απευθείας με περιστροφή του δοχείου ή με ελαφρά κτυπήματα του δοχείου στο άνω άκρο αυτού και την σταδιακή μεταφορά και απόχυση της επιθυμητής ποσότητας στο δίσκο ζύγισης με τον κατάλληλο υποδοχέα.

ε) Δεν μεταφέρονται υγρά με τη βοήθεια σιφωνίου και αναρρόφηση με το στόμα.

στ) Τα πώματα των δοχείων που φέρουν αντιδραστήρια κρατούνται ερμητικά κλειστά.

Ασφάλεια

Οι εργαστηριακές ασκήσεις έχουν ως έναν από τους βασικούς στόχους να διδάξουν την τήρηση των κανόνων ασφαλείας στο εργαστήριο. Δίνουν τη δυνατότητα να διεξαχθούν πειράματα που προσφέρουν την χαρά της δημιουργίας και της γένεσης επιστημονικής γνώσης και πρακτικής εμπειρίας. Συνεπώς, η ασφάλεια στο εργαστήριο είναι συνυφασμένη με το πείραμα στο εργαστήριο.

Η ασφάλεια περιγράφεται ως σύνολο κανόνων που διασφαλίζουν την αποσόβηση ατυχημάτων κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Η υλοποίηση των κανόνων αυτών

διαμορφώνει την γενική συμπεριφορά του εκπαιδευόμενου και του διδάσκοντα μέσα στο εργαστήριο και προσφέρει σ' αυτούς τη δυνατότητα να παράγουν επιστημονικό έργο με πρακτική αξία.

Η εφαρμογή των κανόνων αυτών αναπτύσσει το αίσθημα προφύλαξης από δυνατούς κινδύνους. Σε συνδυασμό με την θεωρητική γνώση οδηγεί στην διαμόρφωση του πλαισίου ασφαλούς διεξαγωγής εργαστηριακών ασκήσεων και στην τελική απόκτηση επιστημονικής πρακτικής εμπειρίας.

Στη διάρκεια εφαρμογής των κανόνων και την διεξαγωγή των πειραμάτων ενσωματώνεται η ασφάλεια στην εκπαιδευτική διαδικασία και γίνεται στοιχείο γνώσης και πρακτικής εμπειρίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα πλαίσια υλοποίησης των κανόνων ασφαλείας αναδύεται και μορφοποιείται η ίδια η έννοια της ασφάλειας σε: α) ατομικό επίπεδο και β) συλλογικό επίπεδο στο εργαστήριο. Έτσι, ο κάθε εκπαιδευόμενος αναπόφευκτα μαθαίνει να προφυλάσσεται από το πειραματικό περιβάλλον που δημιουργείται για την διεξαγωγή του πειράματος, ενώ ταυτόχρονα διασφαλίζεται η ασφάλεια του περιβάλλοντος χώρου όπου διεξάγεται πείραμα από συνάδελφο πειραματιστή. Με τον τρόπο αυτό αναπτύσσεται το αίσθημα ευθύνης απέναντι στο άτομο και ταυτόχρονα στο σύνολο των συλλογικά εργαζόμενων πειραματιστών στο εργαστήριο.

Αναμφισβήτητα, το αίσθημα ασφαλείας προτρέπει την αποτελεσματική διεξαγωγή των πειραμάτων και την επιστημονική δημιουργία σε ατομικό και συλλογικό επίπεδο. Οι πρακτικοί κανόνες που διέπουν μια τέτοια συμπεριφορά αναπτύσσονται εκτενώς στο βιβλίο αυτό.

Η αντιμετώπιση των προαναφερθέντων θεμάτων για την ουσιαστική αντιμετώπιση των εργαστηρίων χημείας, που αναδεικνύει την επιστήμη μέσα από δημιουργικές διαδικασίες, γίνεται εφικτή σε διάφορα επίπεδα. Συγκεκριμένα:

Διδασκαλία

Όσο ανεπτυγμένη και να είναι η αίσθηση της ικανότητας επιτυχούς ενασχόλησης του εκπαιδευόμενου στο εργαστήριο, η υλοποίηση περνά από την οργανωμένη και συγκροτημένη θεωρητική κατάρτιση στο αμφιθέατρο. Η προσφορά τελειοποιημένης γνώσης στο αντικείμενο του πειραματικού εργαστηρίου αποτελεί το υπόβαθρο πάνω στο οποίο δομείται η επιστημονική πρακτική στη χημεία. Η γνώση περιλαμβάνει τη χημεία των πειραμάτων που πρόκειται να διεξαχθούν, την υλικοτεχνική υποδομή που θα χρησιμοποιηθεί, τις μεθοδολογικές προσεγγίσεις που θα υλοποιηθούν και υπεράνω όλων την έννοια και την ουσία του όρου "ασφάλεια" μέσα στο εργαστήριο. Η προσφορά ολοκληρωμένης γνώσης

αντανακλά πληροφόρηση σε όλο το εύρος των επιστημονικών πειραμάτων που μπορεί να υπάρξει στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας. Η αξία της προσπάθειας αυτής δίνει νόημα τελικά στην υλοποίηση του πειραματικού μέρους του εργαστηρίου χημείας.

Καθοδήγηση στο εργαστήριο

Το δεύτερο και αποφασιστικό στάδιο της εκπαιδευτικής διαδικασίας είναι η καθοδήγηση μέσα στο εργαστήριο. Η ενσωμάτωση της γνώσης στην πρακτική εφαρμογή και την διεξαγωγή πειραμάτων αποτελεί την επιστέγαση των προσπαθειών που αναμένονται να μορφοποιήσουν την επιστημονική παρουσία του εκπαιδευόμενου στο εργαστήριο και να αναδείξουν την δημιουργική ανάπτυξη της πειραματικής χημείας στη γένεσή της. Η καθοδήγηση απαιτείται να είναι συνεχής και δημιουργική σε όλες τις φάσεις και τα πειράματα του εργαστηρίου. Αυτός ο στόχος, όμως, καθίσταται ρεαλιστικός και επιτεύξιμος μόνον όταν υπάρχει συνειδητή και ουσιαστική παρέμβαση από το διδακτικό προσωπικό του εργαστηρίου που είναι επιφορτισμένο με την καθοδήγηση και υλοποίηση των πειραμάτων. Έτσι, η προσφορά γνώσης στο αμφιθέατρο, η καθοδήγηση στο εργαστήριο και η απαιτούμενη ενεργός συμμετοχή του εκπαιδευόμενου αποτελεί τον βασικό συνδυασμό για την επιτυχή εμπειρία στην πρακτική εξάσκηση στη χημεία.

Σεβασμός –Τήρηση κανόνων

Η συμπεριφορά που αναπτύσσεται μέσα στο εργαστήριο χαρακτηρίζει: α) τον εκπαιδευόμενο ως άτομο στην επιτέλεση του εκπαιδευτικού επιστημονικού έργου που θα αποφέρει επιστημονική κατάρτιση σε θεωρητικό και πρακτικό επίπεδο και β) το σύνολο των εκπαιδευόμενων που συνυπάρχουν, εμπεδώνουν την προσφερόμενη επιστημονική γνώση και αποκτούν πρακτική εμπειρία, μαθαίνοντας να εργάζονται σε ομάδες ή οργανωμένα σύνολα για την επίτευξη ενός κοινού επιστημονικού στόχου: την επιτυχή διεξαγωγή ενός πειράματος με πραγματικά πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα μέσα από σύγχρονες τεχνικές και μεθόδους προσέγγισης στη χημεία. Η αυτοσυγκέντρωση στην υλοποίηση του πειραματικού έργου σε ατομικό επίπεδο, η τήρηση των κανόνων ασφαλείας, ο σεβασμός προς τον συνάδελφο πειραματιστή και το περιβάλλον, ως και η συνεργασία σε ομαδικό επίπεδο αποτελούν κύρια συστατικά της υψηλής επιστημονικής κατάρτισης που επιδιώκεται ως προσφορά από το Εργαστήριο της Ανόργανης Χημείας.

ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

Η προφύλαξη είναι ο καλύτερος κανόνας ασφάλειας!

Πληθώρα κινδύνων καιροφυλακτούν μέσα σ' ένα εργαστήριο χημείας για τον εκπαιδευόμενο, τον πειραματιστή και τον διδάσκοντα, όταν δεν λαμβάνονται μέτρα προφύλαξης. Ένας σημαντικός αριθμός περιπτώσεων που συχνά απαντώνται στην καθημερινή εργαστηριακή εξάσκηση και χρήζουν προφύλαξης δίνονται παρακάτω:

❖ Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης διαλυμάτων σε θερμαντική πλάκα ή κυρίως σε γυμνή φλόγα θα πρέπει να αποδίδεται ιδιαίτερη προσοχή. Η προσοχή αυτή επιτείνεται όταν τα θερμαινόμενα διαλύματα είναι εύφλεκτα υγρά, όπως αλκοόλες, αιθέρες, βενζόλιο, διθειάνθρακας, χλωροφόρμιο, κ.ά. Ο κίνδυνος ανάφλεξης και περαιτέρω εξάπλωσης της φωτιάς είναι μεγάλος. Για την θέρμανση των υγρών αυτών απαιτούνται ειδικά διαμορφωμένα υδρόλουτρα, ελαιόλουτρα ή αμμόλουτρα.

❖ Πειράματα με χημικά αντιδραστήρια, τα οποία είναι ή αναδίδουν ή οδηγούν στην γένεση δηλητηριωδών και ερεθιστικών ουσιών θα πρέπει να διεξάγονται σε απαγωγούς ή σε γραμμές κενού Schlenck που ελέγχονται.

❖ Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής πειραμάτων, δεν τοποθετούνται πώματα σε φιάλες ή γενικά σε δοχεία, τα οποία θερμαίνονται ή μέσα στα οποία εξελίσσεται αντίδραση που συνοδεύεται από έκλυση αερίου ή μεγάλης ποσότητας θερμότητας.

❖ Σε περίπτωση που πρόκειται να γίνει μετάγγιση καυστικών υγρών ή διαλυμάτων τοξικών ουσιών, αυτή πραγματοποιείται με σιφώνιο και ειδική φούσκα. Μετάγγιση με αναρρόφηση με το στόμα απαγορεύεται αυστηρά.

❖ Όλες οι ουσίες που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο για πρώτη φορά (ακόμη και μετά την αναγνώριση και πληροφόρηση σχετικά με τις ιδιότητες που έχουν) πρέπει να χρησιμοποιούνται με μεγάλη προφύλαξη και πάντοτε με τις σχετικές επισυναπτόμενες οδηγίες της κατασκευάστριας εταιρείας. Στην περίπτωση που προκύψουν νέες ενώσεις ή προσαχθούν στο εργαστήριο νέες ουσίες αγνώστου προέλευσης και σύστασης, θα πρέπει να χειρίζονται με την άκρως απαραίτητη προσοχή. Θα πρέπει να θεωρούνται δυνητικά επικίνδυνες και να μη γίνεται βιαστική και οργανοληπτική εξέταση αυτών χωρίς πρότερη σκέψη.

❖ Σε πολλές περιπτώσεις κατά τη διάρκεια πειραμάτων, απαιτείται αραίωση πυκνών διαλυμάτων οξέων. Η αραίωση γίνεται πάντοτε με προσθήκη οξέος σε νερό και ποτέ αντίστροφα.

❖ Πολλές φορές γίνονται δοκιμαστικά πειράματα και ποιοτικοί προσδιορισμοί μέσα σε δοκιμαστικούς σωλήνες. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η περίπτωση εξέτασης με δοκιμαστικούς σωλήνες πάνω σε γυμνή φλόγα. Σε όλες τις περιπτώσεις, όμως, πρέπει να δίδεται ιδιαίτερη προσοχή έτσι ώστε ο δοκιμαστικός σωλήνας να μην είναι στραμμένος προς τον πειραματιστή ή οποιοδήποτε άλλο εργαζόμενο σε διπλανή θέση στο εργαστήριο.

Πρώτες βοήθειες

Αξίζει να τονισθεί ευθύς εξ' αρχής ότι τα εργαστηριακά πειράματα είναι ασφαλή υπό την προϋπόθεση ότι: α) προετοιμάζονται πριν την διεξαγωγή με μελέτη και γνωστική κάλυψη όλων των σταδίων υλοποίησης και πιθανών εκδοχών κινδύνων β) διεξάγονται με προσήλωση, εστίαση στην διαδικασία, τήρηση των κανόνων ασφαλείας, και σοβαρότητα.

Σε περίπτωση που κάποια από τα προαναφερθέντα δεν τηρούνται η διεξαγωγή του πειράματος είναι πλημμελής και μπορεί να δημιουργήσει προϋποθέσεις κινδύνων για διαφόρων ειδών ατυχήματα. Στις περιπτώσεις αυτές απαιτείται ψυχραιμία, αντιμετώπιση του προκύψαντος προβλήματος με σύνεση, σταθερότητα και λογικό χρόνο δράσης για την εξουδετέρωση επιπλοκών και αποσόβηση σωματικών βλαβών.

Ορισμένες από τις οδηγίες που πρέπει να ακολουθούνται για την προσφορά πρώτων βοηθειών σε έκτακτες περιπτώσεις μέσα στο εργαστήριο είναι οι παρακάτω:

- Σε περίπτωση που το δέρμα έλθει σε επαφή με διαβρωτικά υγρά (π.χ. οξέα, βάσεις, κ.ά.) απαιτείται άμεση πλύση με άφθονο νερό. Αν η προσβολή έχει επέλθει από οξύ, ακολουθεί δεύτερη φάση, στην οποία απαιτείται πλύση με διάλυμα $NaHCO_3$ (5%). Αν το δέρμα έχει προσβληθεί από βάση, τότε απαιτείται περαιτέρω πλύση με διάλυμα H_3BO_3 (5%). Τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιούνται επίσης σε περιπτώσεις που απαιτείται πλύση στόματος ή ματιών από ανάλογες προσβολές με οξέα ή αλκάλια.
- Σε περίπτωση που εμφανισθεί έκτακτη ανάγκη από την εισπνοή ατμών, το προσβληθέν άτομο θα πρέπει να μεταφερθεί σε ανοικτό χώρο και να χορηγηθεί οξυγόνο στον βαθμό που αυτό είναι αναγκαίο.
- Σε περίπτωση που προκληθεί έγκαυμα, τότε απαιτείται ή άμεση επάλειψη με ειδική αλοιφή και επαρκή επίδεση αυτού. Σε ιδιαίτερα έκτακτες περιστάσεις η χρήση ειδικού spray είναι επιβεβλημένη, με την μεταφορά του προσβληθέντος σε νοσοκομειακή μονάδα ανάλογα με την έκταση και τον βαθμό εγκαύματος.

- Σε περίπτωση τραυματισμού από σπάσιμο γυαλικού, το τραύμα δέχεται πλύση με άφθονο νερό ή αιθανόλη. Στη συνέχεια επαλείφεται με κατάλληλο αποστειρωτικό και επιδένεται. Συνήθως, οι σύγχρονοι επίδεσμοι περιέχουν αποστειρωτικό, γεγονός που καθιστά τη χρήση τους επιβεβλημένη και άμεση.

Καθαρισμός γυαλικών

Η επιτυχία ενός πειράματος εξαρτάται άμεσα από την ποιότητα καθαριότητας των χρησιμοποιούμενων γυαλικών.

Για τον καθαρισμό των γυαλικών και γυάλινων συσκευών ακολουθούνται σε γενικές γραμμές οι παρακάτω διαδικασίες:

- Τα γυαλικά που χρησιμοποιούνται για πειράματα θα πρέπει να καθαρίζονται αμέσως μετά την χρήση τους και την περάτωση του πειράματος. Η απόθεση γυαλικού σε κάποιο εργαστηριακό πάγκο και ο καθαρισμός του κάποια άλλη ώρα ή μέρα γίνεται πολύ πιο δύσκολος και μπορεί να αποβεί καταστροφικός για το ίδιο το γυαλικό.
- Επιλέγεται η μεθοδολογία καθαρισμού ανάλογα με τη φύση της αντίδρασης που διεξήχθη στη γυάλινη συσκευή που χρησιμοποιήθηκε.
- Αν υπάρχουν λιπαντικά, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί για πειράματα στο εργαστήριο (γράσο σε εσμυρισμένα γυαλικά που χρησιμοποιούνται σε πειράματα με γραμμή υψηλού κενού, κ.ά.), αυτά απομακρύνονται πρώτα με τη βοήθεια χλωριωμένων διαλυτών (π.χ. χλωροφορμίου). ΠΡΟΣΟΧΗ: Η χρησιμοποίηση των χλωριωμένων διαλυτών πρέπει να γίνεται σύμφωνα με τους κανόνες ασφαλείας του εργαστηρίου (προστατευτικά γυαλιά, γάντια, απαγωγός, δοχείο απόρριψης μετά τη χρήση, κ.ά.).
- Αν υπάρχουν λιπαρά συστατικά και ουσίες του είδους αυτού, ο αρχικός καθαρισμός μπορεί να γίνει με πλύση με οργανικούς διαλύτες, όπως ο αιθέρας, η ακετόνη, οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, κ.ά.
- Αν υπάρχουν όξινα διαλύματα ως υπολείμματα, αυτά εξουδετερώνονται με διαλύματα αλκαλίων (π.χ. NaOH, σόδα).
- Αν υπάρχουν αλκαλικά διαλύματα ως υπολείμματα, αυτά εξουδετερώνονται με διαλύματα οξέων (π.χ. NaOH, σόδα).
- Για υπολείμματα και ρυπάνσεις από οργανικές, οργανομεταλλικές, ανόργανες αντιδράσεις και αντιδράσεις μεταξύ ανόργανων αλάτων και οργανικών ουσιών ή βιολογικών υλικών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα παρακάτω μέσα ανάλογα με τη φύση του υπολείμματος και την αντίδραση που διεξήχθη:

1. Στις απλούστερες περιπτώσεις τοποθετείται νιτρικό οξύ στην φιάλη της αντίδρασης (το οποιοδήποτε γυαλικό που χρησιμοποιήθηκε) μέσα σε κλειστό ειδικό δοχείο από συνθετικό πλαστικό, ανθεκτικό σε οξέα, στον απαγωγό. Μετά από μερικές ώρες ή την επόμενη μέρα ελέγχεται η διαλυτοποίηση και καθαρισμός του υπολείμματος στην φιάλη. Συνήθως, οι περισσότερες φιάλες που προέρχονται από οργανομεταλλικές και (βιο)ανόργανες αντιδράσεις καθαρίζονται.

2. Σε περισσότερο εύκολες περιπτώσεις, που το νιτρικό οξύ δεν είναι επαρκές, χρησιμοποιείται το βασιλικό νερό (aqua regia). Το βασιλικό νερό είναι ισχυρό διαβρωτικό μίγμα πυκνού υδροχλωρικού και νιτρικού οξέος σε αναλογία όγκων 3:1. Η ισχύς του μίγματος αυτού είναι εξαιρετική και η αποτελεσματικότητά του πολύ υψηλή. Οι περισσότερες από τις εύκολες περιπτώσεις φιαλών με υπολείμματα από αντιδράσεις ανόργανες και οργανομεταλλικές αντιμετωπίζονται κατά τον τρόπο αυτό.

3. Εξίσου αποτελεσματικό είναι το διάλυμα πυκνού θειϊκού οξέος με διχρωμικό κάλιο. Το μίγμα αυτό είναι γνωστό ως χρωμοθειϊκό οξύ. Το οξύ αυτό παρασκευάζεται με διάλυση 10-15 g διχρωμικού καλίου σε 100 mL απεσταγμένου νερού. Στο προκύπτον διάλυμα προστίθεται με συνεχή ανάδευση διπλάσιος περίπου όγκος πυκνού θειϊκού οξέος. Το μίγμα αυτό, διάλυμα χρωμοθειϊκού οξέος, φυλάγεται σε καλά κλεισμένη φιάλη.

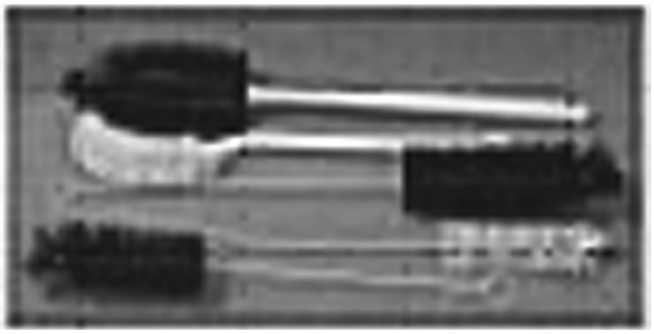
4. Σε περίπτωση που παραμένουν "λεκέδες" στα τοίχωμα των συσκευών, τότε χρησιμοποιείται "λουτρό βάσης" (Base Bath). Το λουτρό αυτό παρασκευάζεται από αλκοόλη (π.χ. μεθανόλη, αιθανόλη) και KOH. Η ισχύς του λουτρού αυτού είναι υψηλή και καθαρίζει με ελαφρά αποστρωμάτωση της επιφάνειας του πυριτιούχου τοιχώματος της φιάλης. **ΠΡΟΣΟΧΗ!!** Το διάλυμα αυτό είναι ισχυρότατο καυστικό και θα πρέπει κανείς να προσέξει τη φύση του γυαλικού που εισέρχεται σ' αυτό. Έτσι, π.χ. χωνιά διηθήσεως με φίλτρα από οξικά συστατικά πρέπει να αποφεύγονται να τοποθετούνται σε τέτοιο διάλυμα επί μακρόν χρονικό διάστημα, καθόσον θα διαλυθούν και θα καταστραφεί το φίλτρο με το χωνί διήθησης. Ιδιαίτερα αποτελεσματικό είναι το διάλυμα αυτό σε περιπτώσεις αντιδράσεων που έχουν αφήσει υπολείμματα, μετά τον καθαρισμό με τα προαναφερθέντα καθαριστικά, βιολογικών ουσιών (π.χ. πεπτίδια, πρωτεΐνες) που έχουν αντιδράσει με άλατα μετάλλων.

Διαδικασία καθαρισμού

- Τα γυάλινα σκεύη, από τα οποία έχουν απομακρυνθεί οι διάφοροι ρύποι, προωθούνται για περαιτέρω καθαρισμό. Το καθαριστικό σύστημα που συνέβαλε στο σκοπό αυτό αποχύνεται σε ειδικό δοχείο, το οποίο φέρει την κατάλληλη σήμανση. **ΠΡΟΣΟΧΗ:** Δεν αποχύνονται καθαριστικά ή οποιαδήποτε άλλα χημικά στον νεροχύτη. Όλα

τοποθετούνται σε ειδικά δοχεία που φέρουν κατάλληλη σήμανση. Τα δοχεία αυτά προωθούνται για απομάκρυνση και εξουδετέρωση από εξειδικευμένες εταιρείες. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η ρύπανση του περιβάλλοντος.

- Το γυάλινο σκεύος πλένεται πολύ καλά με άφθονο νερό.
- Ακούει πλύση με διάλυμα απορρυπαντικού. Το απορρυπαντικό επιλέγεται ανάλογα με τη φύση της αντίδρασης και της χρήσης του γυαλικού σε πειράματα. Έτσι, άλλου είδους απορρυπαντικό χρησιμοποιείται για γυαλικά ανόργανων συνθετικών αντιδράσεων και άλλου είδους απορρυπαντικά χρησιμοποιούνται για γυαλικά που επιλέγονται σε ανόργανα-βιολογικά πειράματα. Η πλύση με απορρυπαντικό υποβοηθείται μηχανικά με τη χρήση ψήκτρας. Ανάλογα με το σχήμα και το μέγεθος του γυαλικού χρησιμοποιείται και η κατάλληλη ψήκτρα.



- Το γυαλικό εκπλένεται με άφθονο νερό βρύσης.
- Ακούει πλύση με απεσταγμένο νερό. Αυτό ισχύει ακόμη περισσότερο για γυαλικά που χρησιμοποιούνται σε βιοανόργανες και βιολογικές αντιδράσεις.
- Το γυαλικό αφήνεται να στραγγίσει και στη συνέχεια τοποθετείται στο πυριαντήριο για ξήρανση. Αρκετές φορές μετά την πλύση με απεσταγμένο νερό ακολουθεί πλύση με οργανικό διαλύτη (π.χ. ακετόνη). Ο διαλύτης αυτός επιλέγεται έτσι ώστε να έχει χαμηλό σημείο ζέσεως (σ.ζ.). Αναμιγνύεται με εναπομείνασες ποσότητες νερού και λόγω χαμηλού σ.ζ. εξατμίζεται γρήγορα και παρασύρει τα ίχνη νερού.
- Τα ξηραθέντα γυαλικά φυλάσσονται σε ντουλάπια και συρτάρια, έτσι ώστε να μη συσσωρεύουν σκόνη και να μη υφίστανται κίνδυνοι θραύσης αυτών προς της χρήσης τους.

◊ Γενικές παρατηρήσεις

Όργανα, τα οποία φέρουν διαβαθμίσεις και υποδιαιρέσεις για την ακριβή μέτρηση όγκου υγρών δεν τοποθετούνται στο πυριαντήριο για ξήρανση μετά τον καθαρισμό τους.

Θέρμανση των γυαλικών αυτών προκαλεί παραμόρφωση του σώματος του γυαλικού και ανακριβή απόκλιση του αναγραφόμενου όγκου από τον πραγματικό.

Εργαστηριακά απόβλητα

◊ Ταξινόμηση εργαστηριακών αποβλήτων

Τα διάφορα εργαστηριακά απόβλητα περιλαμβάνουν:

α) χημικές ουσίες που έχουν περιέλθει σε αχρηστία με τον χρόνο,

β) διαλύματα (οξέων, βάσεων αλάτων, κ.ά.) που προέρχονται από τις εκπαιδευτικές και ερευνητικές δραστηριότητες του εργαστηρίου,

γ) διαλύματα και απόνερα πλύσεων καθαρισμού συσκευών και γυαλικών του εργαστηρίου

Συνεπώς, τα εργαστηριακά απόβλητα περιλαμβάνουν α) υγρά απόβλητα και β) στερεά απόβλητα

Τα απόβλητα αυτά με κανένα τρόπο δεν πρέπει να αποχύνονται στο νεροχύτη. Αποτελούν δημόσιο κίνδυνο, μολύνουν το περιβάλλον, καταστρέφουν τη ζωή.

Για τον σκοπό αυτό έχουν θεσπισθεί διαδικασίες αποθήκευσης και απόρριψης αποβλήτων από διεθνείς οργανισμούς (Organization for Safety and Health Administration στις ΗΠΑ, World Health Organization, κ.ά.).

◊ Υδατικά απόβλητα

Υδατικά απόβλητα μετάλλων (περιλαμβάνουν βαρέα και τοξικά μέταλλα)

Υδατικά απόβλητα ελεύθερα μετάλλων

◊ Μη υδατικά οργανικά απόβλητα

Οργανικά απόβλητα μετάλλων

Οργανικά απόβλητα ελεύθερα μετάλλων

Οργανικά απόβλητα αλογονωμένων ουσιών (περιλαμβάνουν τους αλογονωμένους διαλύτες και αλογονωμένες ενώσεις π.χ. χλωριωμένους διαλύτες)

◊ Αποθήκευση αποβλήτων

Η αποθήκευση των αποβλήτων σε μεγάλες ποσότητες γίνεται σε ειδικούς χώρους, οι οποίοι πληρούν τις απαραίτητες διεθνείς προδιαγραφές. Οι χώροι αυτοί θα πρέπει να είναι μεγάλοι, να είναι κλιματιζόμενοι και να είναι προσπελάσιμοι από ειδικό προσωπικό. Η κατανομή και αποθήκευση αποβλήτων στους συγκεκριμένους χώρους γίνεται ανάλογα με την

κατηγορία στην οποία ανήκουν και κατά τρόπο που διευκολύνει την απομάκρυνσή τους για εξουδετέρωση από την υπεύθυνη αρχή.

Η σύσταση των αποβλήτων σε κάθε δοχείο πρέπει να προσεχθεί ιδιαίτερα κατά την σταδιακή απόχυση με τον χρόνο. Κάθε φορά καταγράφεται η σύσταση των αποβλήτων που προστίθενται (της ίδιας κατηγορίας) σε ένα συγκεκριμένο δοχείο, έτσι ώστε η επόμενη ή οποιαδήποτε μελλοντική προσθήκη να μην οδηγήσει σε δευτερεύουσα χημική δραστικότητα που μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή αερίου ή προϊόντος με εκτόνωση του δοχείου αποθήκευσης (ακόμη και κάτω από τις προαναφερθείσες ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας).

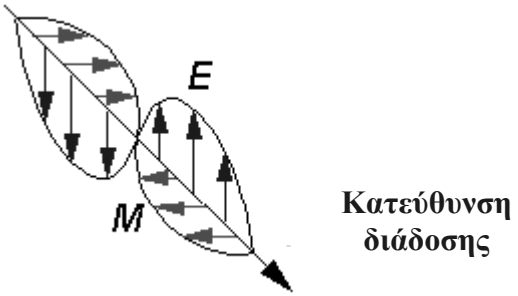
Η μη σωστή επισήμανση ή καθόλου επισήμανση των δοχείων αποθήκευσης αποβλήτων έχει ως αποτέλεσμα τη μη δυνατή απομάκρυνση των αποβλήτων από το Πανεπιστήμιο. Αυτό σημαίνει επιπρόσθετες δαπάνες για την εξακρίβωση της ταυτότητας των αποβλήτων προς της απομάκρυνσής τους.

ΠΡΟΣΟΧΗ!!

- Δεν αναμιγνύονται οξειδωτικά με αναγωγικά αντιδραστήρια-απόβλητα. Αυτά τοποθετούνται σε ξεχωριστά δοχεία με την απαραίτητη επισήμανση
- Δεν αποχύνονται ετερογενή μίγματα μεταλλικών ψηγμάτων σε χλωριωμένους διαλύτες
- Δεν αναμιγνύονται υδατικοί με μη υδατικούς διαλύτες και απόβλητα.

ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αποτελείται από διακριτά πακέτα ενέργειας, τα οποία ονομάζονται φωτόνια. Ένα φωτόνιο αποτελείται από δύο συστατικά πεδία, ένα παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο **E** και ένα παλλόμενο μαγνητικό πεδίο **M** (Σχήμα 1). Τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία είναι κάθετα μεταξύ τους και κάθετα στην κατεύθυνση διάδοσης του φωτονίου. Τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία ενός φωτονίου αναστρέφουν την κατεύθυνση διάδοσης καθώς ταξιδεύει το φωτόνιο. Ο αριθμός των αναστροφών ή ταλαντώσεων που λαμβάνουν χώρα στη μονάδα του χρόνου (sec) ονομάζεται συχνότητα **ν**. Η συχνότητα **ν** έχει μονάδες ταλάντωσης ανά δευτερόλεπτο (sec) ή απλώς s^{-1}. Η μονάδα αυτή έχει ονομασθεί Herz (Hz).



Σχήμα 1: Η φύση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Αν τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία ενός φωτονίου μπορούσαν να καταγραφούν καθώς το φωτόνιο διανύει μια συγκεκριμένη απόσταση, το φωτόνιο θα άφηνε ίχνη του στα πεδία **E** και **M** όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα.

Όλα τα φωτόνια (σε ένα δεδομένο μη-απορροφούν μέσο) ταξιδεύουν με την ίδια ταχύτητα, **υ**. Η φυσική απόσταση στην κατεύθυνση διάδοσης, στο μήκος της οποίας τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία του φωτονίου πραγματοποιούν μια πλήρη ταλάντωση, ονομάζεται μήκος κύματος, **λ**, της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η απόσταση του ενός μήκους κύματος, η οποία έχει διανυθεί από ένα φωτόνιο, φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα. Η σχέση μεταξύ της ταχύτητας του φωτός, του μήκους κύματος και της συχνότητας εκφράζεται από τη μαθηματική εξίσωση:

$$\upsilon = \lambda\nu$$

Η ηλεκτρομαγνητική φύση όλων των φωτονίων είναι η ίδια, αλλά τα φωτόνια μπορούν να έχουν διαφορετικές συχνότητες. Τα ονόματα που δίνονται στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία περιοχών διαφορετικών μηκών κύματος και συχνότητας

παρατίθενται στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Η ενέργεια **E** ενός φωτονίου εξαρτάται από την συχνότητα ταλάντωσης:

$$\mathbf{E} = \mathbf{h\nu} = \mathbf{h}\frac{\mathbf{\upsilon}}{\boldsymbol{\lambda}}$$

όπου **h** είναι η σταθερά Planck (6.62618×10^{-34} J·s).

Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα ταξιδεύουν στο κενό με σταθερή ταχύτητα 2.99792×10^{8} m/s, η οποία ονομάζεται ταχύτητα του φωτός, **c**. Η μαθηματική σχέση, συνεπώς, μεταξύ της ταχύτητας του φωτός, του μήκους κύματος και της συχνότητας δίνεται από την εξίσωση:

$$\mathbf{c} = \boldsymbol{\lambda\nu}$$

και η ενέργεια δίνεται από την εξίσωση:

$$\mathbf{E} = \mathbf{h\nu} = \mathbf{h}\frac{\mathbf{c}}{\boldsymbol{\lambda}}$$

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Όταν γίνεται αναφορά στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, φωτόνια διαφόρων ενεργειών κατατάσσονται σε διάφορες φασματικές περιοχές. Τα φωτόνια σε όλες αυτές τις περιοχές είναι της ίδιας ηλεκτρομαγνητικής φύσης, αλλά λόγω των πολύ διαφορετικών ενεργειών τους αλληλεπιδρούν με την ύλη πολύ διαφορετικά. Λόγου χάριν, το ανθρώπινο μάτι είναι σε θέση να ανιχνεύσει ακτινοβολία, η οποία εντοπίζεται στην ορατή περιοχή του φάσματος. Για τον λόγο αυτό προέκυψε και το όνομα της φασματικής περιοχής του ορατού. Τα φωτόνια αυτά εκπέμπονται από τον φακό του ανθρώπινου ματιού και απορροφούνται από τους φωτοϋποδοχείς του αμφιβληστροειδή χιτώνα. Δεν υφίσταται βασική διαφορά στη φύση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας των 350 nm έναντι εκείνης των 400 nm, εκτός από το ότι τα μάτια μας μπορούν να αντιληφθούν απευθείας φωτόνια στα 400 nm. Ένα φωτόνιο των 350 nm εντοπίζεται στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Κάποια από τα όρια μεταξύ φασματικών περιοχών δεν είναι καλά καθορισμένα όσο είναι εκείνα μεταξύ της υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας.

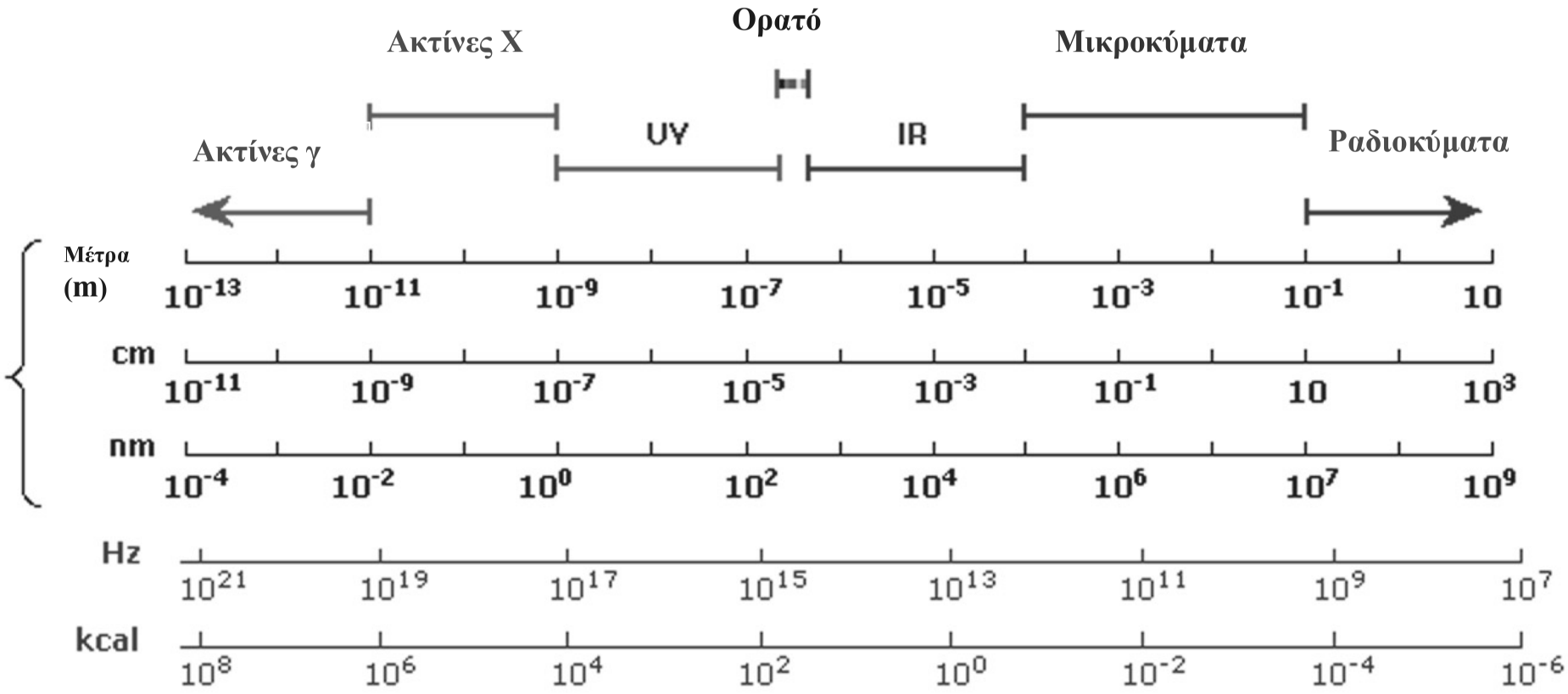
Ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 1) δίνει α) τις ονομασίες των διαφόρων φασματικών περιοχών, β) την περιοχή των συχνοτήτων και μηκών κύματος σ΄ αυτές τις περιοχές και γ) τον τύπο της μετάπτωσης, η οποία μπορεί να λάβει χώρα όταν ένα φωτόνιο στις φασματικές αυτές περιοχές αλληλεπιδρά με την ύλη.

Το ορατό φάσμα αποτελεί μόνο ένα μικρό μέρος του ολικού φάσματος ακτινοβολίας (Σχήμα 2). Σε μεγάλο ποσοστό η ακτινοβολία που μας περιβάλλει δεν μπορεί να γίνει αντιληπτή με το μάτι, αλλά μπορεί να ανιχνευθεί με τη βοήθεια ειδικών οργάνων ανίχνευσης. Αυτό το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα εκτείνεται από την περιοχή των πολύ βραχέων μηκών κυμάτων (συμπεριλαμβανομένων των ακτίνων γ και Χ) μέχρι την περιοχή πολύ μακρών μηκών κύματος (συμπεριλαμβανομένων των μικροκυμάτων και ραδιοκυμάτων εκπομπής). Το σχήμα που ακολουθεί αντικατοπτρίζει τις πιο σημαντικές περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, και επιδεικνύει την αντίστροφη σχέση μεταξύ μήκους κύματος και συχνότητας.

Πίνακας 1: Φασματική σύσταση του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος

Τύπος ακτινοβολίας	**Περιοχή συχνοτήτων (Hz)**	**Περιοχή μήκους**	**Τύπος μετάπτωσης**
Ακτίνες γ	10^{20}-10^{24}	<1 pm	Πυρηνική
Ακτίνες Χ	10^{17}-10^{20}	1 nm-1 pm	Εσωτερική ηλεκτρονική
Υπεριώδες	10^{15}-10^{17}	400 nm-1 nm	Εξωτερική ηλεκτρονική
Ορατό	4-7.5x10^{14}	750 nm-400 nm	Εξωτερική ηλεκτρονική
Εγγύς υπέρυθρο	1x10^{14}-4x10^{14}	2.5 μm-750 nm	Μοριακές δονήσεις εξωτερικών ηλεκτρονίων
Υπέρυθρο	10^{13}-10^{14}	25 μm-2.5 μm	Μοριακές δονήσεις
Μικροκύματα	3x10^{11}-10^{13}	1 mm-25 μm	Μοριακές δονήσεις, αναστροφές ηλεκτρονικού spin*
Ραδιοκύματα	<3x10^{11}	>1 mm	Αναστροφές πυρηνικού spin *

*για ενεργειακά επίπεδα τα οποία σχάζονται από μαγνητικό πεδίο



Σχήμα 2:Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Η ενέργεια που σχετίζεται με ένα συγκεκριμένο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος είναι ανάλογη της συχνότητάς της. Η παρακάτω εξίσωση περιγράφει τη σχέση αυτή, η οποία δίνει την ενέργεια που μεταφέρεται από ένα φωτόνιο δεδομένου μήκους κύματος της ακτινοβολίας.

$$\nu = c/\lambda$$

όπου: **ν** είναι η συχνότητα, **λ** είναι το μήκος κύματος και **c** είναι η ταχύτητα του φωτός ($c = 3 \times 10^{10}$ cm/sec)

$$\Delta E = h\nu$$

όπου: **E** είναι η ενέργεια, **ν** είναι η συχνότητα και **h** είναι η σταθερά Planck ($h = 6.6 \times 10^{-27}$ erg $\cdot$ sec)

ΒΑΣΙΚΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑΛΕΙΑ

Φασματοφωτόμετρο Υπεριώδους-Ορατού (UV-Visible spectrophotometer)

Η φασματοσκοπία απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού (UV-Visible spectroscopy) ασχολείται με τη μέτρηση της μείωσης της έντασης δέσμης φωτός, το οποίο διαπερνά ένα δείγμα ή ανακλάται από την επιφάνεια δείγματος. Μετρήσεις απορρόφησης μπορούν να γίνουν σε συγκεκριμένο μήκος κύματος ή σε εκτεταμένη περιοχή του φάσματος. Το υπεριώδες και το ορατό φως είναι αρκούντως ισχυρό από ενεργειακής απόψεως για να προωθούν ηλεκτρόνια των εξωτερικών τροχιακών σε υψηλής ενέργειας στάθμες. Έτσι, η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού εφαρμόζεται συνήθως σε μόρια ή σύμπλοκα μέσα σε διάλυμα.

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού εμφανίζουν ευρεία χαρακτηριστικά απορρόφησης, τα οποία δεν είναι τόσο εύχρηστα σε ταυτοποιήσεις δειγμάτων, αλλά είναι πολύ χρήσιμα σε ποσοτικές μελέτες. Έτσι, η συγκέντρωση μιας διαλυμένης ουσίας μπορεί να προσδιορισθεί μετρώντας την απορρόφηση του διαλύματος σε κάποιο συγκεκριμένο μήκος κύματος και εφαρμόζοντας τον νόμο Beer-Lambert.

Η φασματική περιοχή του Υπεριώδους-Ορατού φωτός εκτείνεται στην περιοχή της ανθρώπινης οπτικής ικανότητας αντίληψης από περίπου τα 400 nm μέχρι τα 750 nm. Έτσι, η φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού είναι χρήσιμη στον χαρακτηρισμό της απορρόφησης, διαπερατότητας, και ανακλαστικότητας ποικιλίας τεχνολογικά σημαντικών υλικών, όπως τα χρώματα, τα στρώματα επικάλυψης, τα παράθυρα και τα φίλτρα. Αυτή η περισσότερο ποιοτική εφαρμογή απαιτεί συνήθως την καταγραφή τουλάχιστον ενός μέρους του φάσματος Υπεριώδους-Ορατού για τον χαρακτηρισμό των οπτικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων διαφόρων υλικών.

◊ Θεωρία φασματοφωτομετρίας Υπεριώδους-Ορατού. Νόμος Beer-Lambert

Ο νόμος Beer-Lambert (γνωστός επίσης και ως Beer-Lambert-Bouguer) εκφράζει την μαθηματική σχέση μεταξύ της απορρόφησης και της συγκέντρωσης του υλικού το οποίο απορροφά την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η γενική διατύπωση του νόμου Beer-Lambert δίνεται συνήθως ως εξής:

$$\mathbf{A = \alpha_\lambda \cdot b \cdot C}$$

όπου: **A** είναι η μετρούμενη απορρόφηση, $\boldsymbol{\alpha_\lambda}$ είναι ο συντελεστής απορρόφησης που εξαρτάται από το μήκος κύματος, και **C** είναι η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας. Όταν οι μονάδες συγκέντρωσης εκφράζονται σε μοριακότητα (molarity), ο νόμος Beer-Lambert γράφεται ως εξής:

$$\mathbf{A = \varepsilon_\lambda \cdot b \cdot C}$$

όπου $\boldsymbol{\varepsilon_\lambda}$ είναι ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης ή συντελεστής μοριακής απόσβεσης, ο οποίος εξαρτάται από το μήκος κύματος και δίνεται σε μονάδες $M^{-1}cm^{-1}$. Ο δείκτης **λ** συνήθως απορρίπτεται με την κατανόηση ότι η τιμή του **ε** αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Αν περισσότερα από ένα είδος, τα οποία απορροφούν φως σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, είναι παρόντα σε ένα δείγμα, τότε η συνολική απορρόφηση στο μήκος κύματος αυτό είναι το άθροισμα των απορροφήσεων που οφείλονται στα είδη που απορροφούν.

$$\mathbf{A = (\varepsilon_1 \cdot b \cdot C_1) + (\varepsilon_2 \cdot b \cdot C_2) + (\varepsilon_3 \cdot b \cdot C_3) + \ldots + (\varepsilon_n \cdot b \cdot C_n)}$$

όπου οι δείκτες αναφέρονται στην μοριακή απορρόφηση και την συγκέντρωση των παρόντων διαφόρων ειδών που απορροφούν.

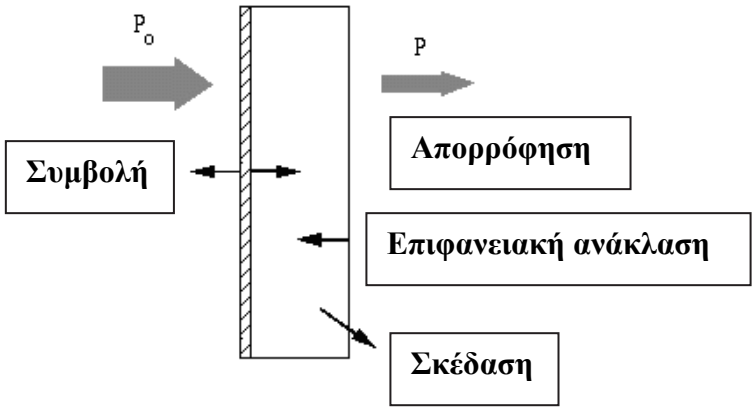
Οι πειραματικές μετρήσεις αφορούν συνήθως την διαπερατότητα **T**. Η διαπερατότητα **T** ορίζεται ως ο λόγος:

$$\mathbf{T = \frac{P}{P_o}}$$

όπου: **P** είναι η ισχύς του φωτός μετά την δίοδό του από το δείγμα και $\mathbf{P_0}$ είναι η αρχική ισχύς του φωτός. Η σχέση μεταξύ απορρόφησης **A** και διαπερατότητας **T** είναι η παρακάτω:

$$\mathbf{A = -\log(T) = -\log\left(\frac{P}{P_o}\right)}$$

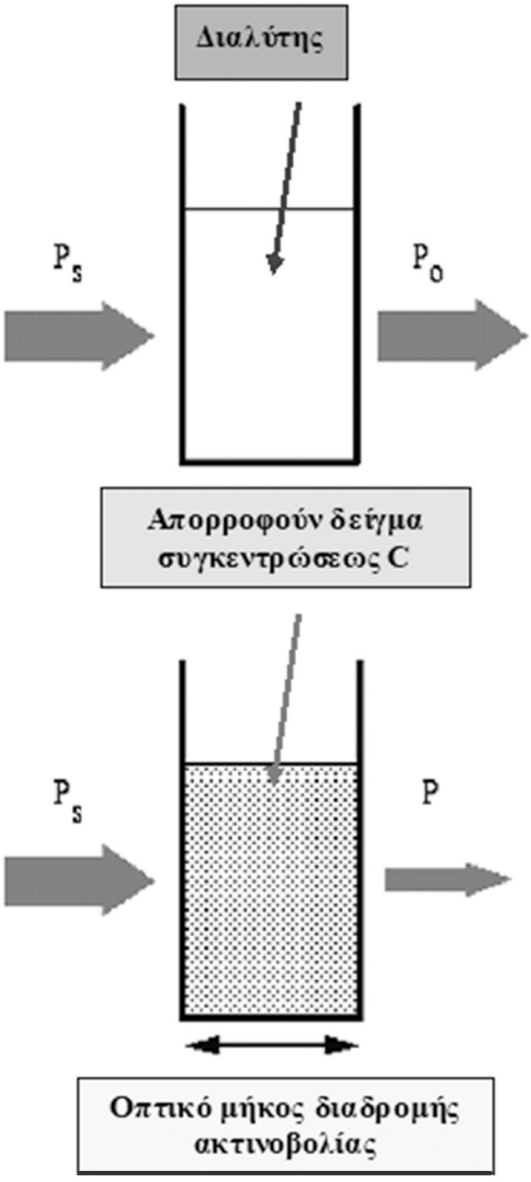
Το Σχήμα 1 επιδεικνύει την περίπτωση της απορρόφησης του φωτός μέσα από ένα οπτικό φίλτρο και περιλαμβάνει άλλες διαδικασίες που μειώνουν την διαπερατότητα. Τέτοιες διαδικασίες είναι η επιφανειακή ανάκλαση και η σκέδαση.



Σχήμα 1: Αλληλεπίδραση φωτός με οπτικό φίλτρο

Σε αναλυτικές εφαρμογές συχνά απαιτείται η μέτρηση της συγκέντρωσης της αναλυόμενης ουσίας ανεξάρτητα από τα φαινόμενα της ανάκλασης, της απορρόφησης του διαλύτη ή άλλων παρεμβολών.

Στην πραγματικότητα, λαμβάνουν μέρος δύο μετρήσεις διαπερατότητας που είναι απαραίτητες για την απόδοση της απορρόφησης στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της αναλυόμενης ουσίας στο διάλυμα. Η πρώτη μέτρηση αναφέρεται μόνο στον καθαρό διαλύτη και η άλλη στο απορροφούν δείγμα στον ίδιο διαλύτη. Στην προκειμένη περίπτωση $\mathbf{P_s}$ είναι η ισχύς της πηγής φωτός που προσπίπτει στο δείγμα, **P** είναι η ισχύς του φωτός που μετριέται μετά την διέλευση μέσα από την αναλυόμενη ουσία, τον διαλύτη, και την κυψελίδα δείγματος, και $\mathbf{P_o}$ είναι η ισχύς του φωτός που μετριέται μετά την διέλευσή του μέσα από τον διαλύτη και την κυψελίδα δείγματος. Η διαπερατότητα που μετριέται στην περίπτωση αυτή αποδίδεται μόνο στην αναλυόμενη ουσία (Σχήμα 2).



Σχήμα 2: Διέλευση φωτός μέσω διαλύματος

Ανάλογα με τον τύπο του φασματοφωτομετρικού οργάνου που χρησιμοποιείται, η μέτρηση αναφοράς (το τυφλό) θα μπορούσε να γίνει ταυτόχρονα με την μέτρηση του δείγματος ή η μέτρηση αναφοράς θα μπορούσε να αποθηκευτεί στον υπολογιστή για τον επακόλουθη γένεση του ολικού φάσματος Υπεριώδους-Ορατού.

Τα σύγχρονα φασματοφωτόμετρα είναι σε θέση να προβάλλουν τα δεδομένα είτε ως προς την διαπερατότητα (T) και % διαπερατότητα (%T) είτε ως προς την απορρόφηση (A). Η άγνωστη συγκέντρωση μιας αναλυόμενης ουσίας (C) μπορεί να προσδιορισθεί με μέτρηση της ποσότητας φωτός που απορροφά ένα δείγμα και άμεση εφαρμογή του νόμου Beer. Αν ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης δεν είναι γνωστός, η άγνωστη συγκέντρωση μπορεί να προσδιορισθεί με την βοήθεια καμπύλης αναφοράς της απορρόφησης (A) με την συγκέντρωση (C), η οποία βασίζεται σε πρότυπα δείγματα.

◊ Κανόνες επιλογής (Selection Rules)

Οι κανόνες επιλογής (Selection Rules), οι οποίοι ισχύουν στην περίπτωση των φασμάτων Υπεριώδους-Ορατού, καθορίζουν πότε μια ηλεκτρονική διέγερση είναι επιτρεπτή και πότε είναι απαγορευμένη. Η απαγορευμένη διέγερση ή μετάπτωση έχει μικρή πιθανότητα να συμβεί ή η ένταση της απορρόφησης είναι πολύ μικρή. Οι κανόνες αυτοί επιλογής, συνεπώς, είναι οι παρακάτω:

Κανόνας 1: Επιτρεπτές είναι οι διεγέρσεις που δεν συνοδεύονται από αλλαγή του spin.

Παράδειγμα: Η διέγερση S ⟷ S είναι επιτρεπτή.

Η διέγερση S ⟷̸ T είναι απαγορευμένη

Κανόνας 2: Επιτρεπτές είναι οι διεγέρσεις που συνοδεύονται από αλλαγή στη συμμετρία ως προς κέντρο αναστροφής **i**.

Παράδειγμα: Η διέγερση g ⟷ u είναι επιτρεπτή.

Η διέγερση g ⟷̸ g είναι απαγορευμένη

Η διέγερση u ⟷̸ u είναι απαγορευμένη

◊ Ένταση απορρόφησης

Η ένταση απορρόφησης κατά τη διάρκεια μιας ηλεκτρονικής διέγερσης εξαρτάται από την εμφανιζόμενη πολικότητα του συστήματος κατά τη διέγερση, αυξάνεται δε όσο αυξάνεται και αυτή. Η μεταβολή της πολικότητας του συστήματος κατά τη διάρκεια της

διέγερσης εκφράζεται προσεγγιστικά με το ολοκλήρωμα μεταβατικής ροπής (**Transition Moment Integral**) $\mathbf{P_{mn}}$.

$$\mathbf{P_{mn}} = \int \psi_m p \psi_n dv \int \psi_{m(spin)} \cdot \psi_{n(spin)} dv$$

$\boldsymbol{\psi_m}$ είναι η κυματική συνάρτηση της βασικής κατάστασης

$\boldsymbol{\psi_n}$ είναι η κυματική συνάρτηση της διεγερμένης κατάστασης

P το άνυσμα της διπολικής ροπής ή ο τελεστής διπολικής ροπής

Αν $P_{mn}\neq 0$, τότε η ηλεκτρονική διέγερση ή μετάπτωση είναι επιτρεπτή. Αν $P_{mn}=0$, τότε η ηλεκτρονική διέγερση ή μετάπτωση είναι μη επιτρεπτή. Στην πράξη, όμως, η διέγερση μπορεί να εμφανίζεται στο φάσμα Υπεριώδους-Ορατού, αλλά να διαθέτει μικρή ένταση.
Η διεγέρσεις τύπου g ⟶ g και u ⟶ u είναι απαγορευμένες καθόσον έχουν την ίδια συμμετρία. Άρα, $P_{mn}=0$. Οι διεγέρσεις του τύπου S ⟶ T συνοδεύονται από αλλαγή spin. Έτσι, λόγω της ορθογωνικότητας των κυματικών τους συναρτήσεων δεν υφίσταται δυνατότητα αλληλεπίδρασης. Συνεπώς, $P_{mn}=0$ και οι διεγέρσεις είναι απαγορευμένες.

Η ένταση της απορρόφησης εκφράζεται με τον μοριακό συντελεστή απόσβεσης **ε**. Ο τελευταίος ορίζεται από τον νόμο Lambert-Beer.

$$\log \frac{\mathbf{I_0}}{\mathbf{I}} = \mathbf{A}$$

και

$$\mathbf{A = \varepsilon C b}$$

όπου:

$\mathbf{I_o}$ και **I** είναι οι εντάσεις του προσπίπτοντος και διερχομένου φωτός

C είναι η συγκέντρωση του διαλύματος σε mol/L

b είναι το πάχος της στοιβάδας που διέρχεται το φως σε cm.

A είναι η απορρόφηση ή οπτική πυκνότητα

I/I_o x 100 είναι η διαπερατότητα **T** (%)

Η διαπερότητα T συναντάται, επίσης, υπό την μορφή $T=P/P_0$. Έτσι, $A=-\log(P/P_0)=-\log T$.

Όροι που χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρονικά φάσματα

Βαθυχρωμία: Η μετατόπιση της απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η βαθυχρωμία οφείλεται στην επίδραση των υποκαταστατών ή του διαλυτικού συστήματος.

Υψιχρωμία: Η μετατόπιση της απορρόφησης σε μικρότερα μήκη κύματος.

Υπερχρωμία: Η αύξηση της έντασης απορρόφησης. Αυτό σημαίνει ότι υφίσταται αύξηση του μοριακού συντελεστή απόσβεσης.

Υποχρωμία: Η μείωση της έντασης απορρόφησης και συνεπώς μείωση του μοριακού συντελεστή απόσβεσης.

Ισοσβεστικό σημείο: Το κοινό σημείο καμπύλων απορρόφησης μιας ένωσης που προκύπτουν σε διαφορετικές τιμές pH.

Χρωμοφόρα: Είναι οι ομάδες που περιέχουν κάποιο ακόρεστο σύστημα (π.χ. C=O, C=C, N=N, N=O, κ.ά.). Όταν οι ομάδες αυτές εισαχθούν σε μια ένωση προκαλούν βαθυχρωμία.

Αυξόχρωμα: Είναι οι κορεσμένες ομάδες με μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων (π.χ. OH, SH, NH_2, κ.ά.), οι οποίες σε συζυγιακή θέση με χρωμοφόρα προκαλούν βαθυχρωμία και υπερχρωμία.

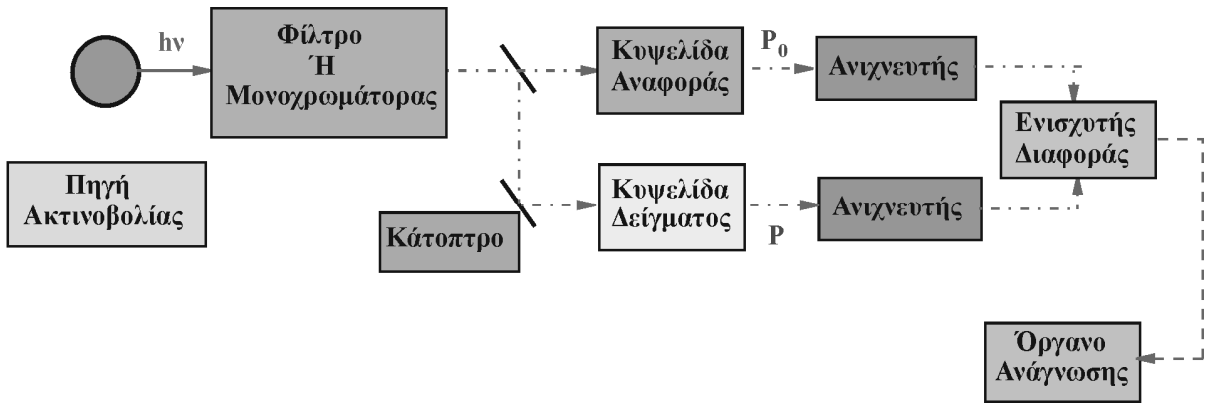
◊ Η οργανολογία στη φασματοφωτομετρία Υπεριώδους-Ορατού

Η φασματική περιοχή του Υπεριώδους-Ορατού βρίσκεται μεταξύ 190 και 900 nm, όπως ορίζεται από την περιοχή εργασίας των τυπικών εμπορικών φασματοφωτομέτρων Υπεριώδους-Ορατού. Το όριο χαμηλού μήκους κύματος για απλά φασματοφωτόμετρα είναι η απορρόφηση από ατμοσφαιρικά αέρια υπεριωδών μηκών κύματος μικρότερων από 180 nm. Αεριο-αντικατάσταση του φασματοφωτομέτρου με άζωτο επεκτείνει το όριο αυτό στα 175 nm. Εργασία πέραν των 175 nm απαιτεί την ύπαρξη φασματομέτρου κενού και κατάλληλη πηγή υπεριώδους φωτός. Το όριο υψηλού μήκους κύματος **λ** συνήθως προσδιορίζεται από την ανταπόκριση μήκους κύματος του ανιχνευτή στο φασματοφωτόμετρο. Εμπορικά φασματοφωτόμετρα Υπεριώδους-Ορατού άπω άκρου είναι σε θέση να επεκτείνουν την φασματική περιοχή μετρήσεων μέσα στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου (Near Infra Red NIR) μέχρι τα 3300 nm.

Η πηγή φωτός είναι συνήθως λάμπα εκκένωσης δευτερίου για μετρήσεις υπεριώδους-ορατού και λάμπα βολφραμίου-αλογόνου για μετρήσεις ορατού και εγγύς υπερύθρου (NIR). Τα σύγχρονα όργανα αλλάζουν λάμπες αυτόματα όταν πραγματοποιούν σαρώσεις μεταξύ υπεριώδους και ορατής περιοχής του φάσματος. Τα μήκη κύματος των πηγών αυτών συνεχούς φωτός διαχωρίζονται συνήθως από ένα ολογραφικό φράγμα σε απλό ή διπλό μονοχρωμάτορα ή φασματογράφο. Η φασματική διαπερατότητα ζώνης προσδιορίζεται από το εύρος της μονοχρωματικής σχισμής ή από το εύρος του στοιχείου-συστοιχίας σε φασματοφωτόμετρα συστοιχίας ανιχνευτών. Η διάταξη των φασματοφωτομέτρων και τα οπτικά εξαρτήματα βελτιστοποιούνται ως προς την απόρριψη παράσιτου φωτός, το οποίο

είναι ένας από τους περιοριστικούς παράγοντες στις ποσοτικές μετρήσεις απορρόφησης. Ο ανιχνευτής στα όργανα ενός ανιχνευτή είναι μια φωτοδίοδος, ένας φωτοσωλήνας ή ένας φωτοπολλαπλασιαστής (Photo Multiplier Tube). Φασματοφωτόμετρα Υπεριώδους-Ορατού-Εγγύς υπερύθρου χρησιμοποιούν συνήθως έναν φωτοπολλαπλασιαστή και έναν Peltier-ψυχόμενο υπέρυθρο ανιχνευτή PbS. Η δέσμη φωτός ανακατευθύνεται αυτόματα προς τον κατάλληλο ανιχνευτή κατά την σάρωση μεταξύ της ορατής και της εγγύς υπερύθρου περιοχής. Το φράγμα περίθλασης και οι παράμετροι του οργάνου, όπως το εύρος σχισμής, μπορούν επίσης να μεταβληθούν.

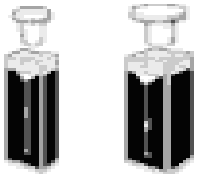
Τα περισσότερα εμπορικά φασματοφωτόμετρα Υπεριώδους-Ορατού χρησιμοποιούν έναν από τους παρακάτω τρεις ολοκληρωμένους οπτικούς τύπους: α) σταθερό ή φασματοφωτόμετρο σάρωσης απλής δέσμης και έναν υποδοχέα δείγματος, β) φασματοφωτόμετρο σάρωσης διπλής δέσμης με δύο υποδοχείς δείγματος για την ταυτόχρονη μέτρηση των P και P_o και γ) μη σαρωτικό φασματοφωτόμετρο με ανιχνευτή συστοιχίας για την ταυτόχρονη μέτρηση σε πολλαπλά μήκη κύματος. Στα φασματοφωτομέτρα απλής και διπλής δέσμης, το φως που προέρχεται από την πηγή διασπείρεται πριν φθάσει στην κυψελίδα του δείγματος (Σχήμα 3). Σε φασματοφωτόμετρο ανιχνευτή συστοιχίας, όλα τα μήκη κύματος διαπερνούν το δείγμα και το στοιχείο διασποράς βρίσκεται μεταξύ του δείγματος και του ανιχνευτή συστοιχίας.



Σχήμα 3: Το φασματοφωτόμετρο Υπεριώδους-Ορατού

Οι κυψελίδες που χρησιμοποιούνται για μετρήσεις στην περιοχή του Υπεριώδους-Ορατού ποικίλουν ανάλογα με την συγκεκριμένη φασματική περιοχή ενδιαφέροντος. Έτσι, για μετρήσεις στην περιοχή του Ορατού χρησιμοποιούνται κυψελίδες από γυαλί, ενώ για μετρήσεις που εκτείνονται μέχρι το UV από τη μια και το IR από την άλλη, χρησιμοποιούνται διαφορετικά είδη υλικών για τις κυψελίδες. Τα διάφορα είδη αυτά κυψελίδων φαίνονται σε μια κατηγοριοποίηση που δόθηκε από την εταιρεία Starna, στην Μεγάλη Βρετανία, με βάση την φασματική περιοχή κάλυψης (Πίνακας 1).





Πίνακας 1: Υλικά κυψελίδων και περιοχές απορόφησης φωτός

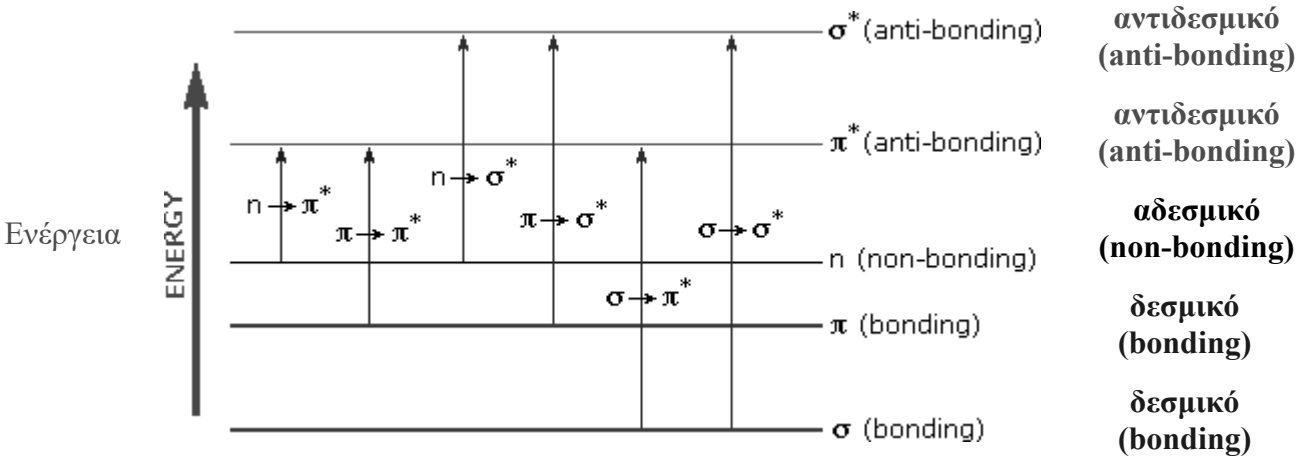
Υλικά κατασκευής κυψελίδων	Συντομογραφία διάθεσης	Φασματική περιοχή κάλυψης
Optical Glass	G	**334 μέχρι 2500 nm**
Special Optical Glass	SOG	**320 μέχρι 2500 nm**
Pyrex	PX	**325 μέχρι 2500 nm**
UV Silica	HH	**230 μέχρι 2500 nm**
Spectrosil Quartz	Q	**190 μέχρι 2700 nm**
Infrasil	I	**220 μέχρι 3800 nm**
Suprasil 300 Quartz	SX	**190 μέχρι 3500 nm**

Για να γίνει αντιληπτό γιατί ορισμένες ενώσεις είναι χρωματιστές ενώ άλλες όχι, και για να καθορισθεί η σχέση της συζυγίας με το χρώμα, πρέπει να ληφθούν ακριβείς μετρήσεις απορρόφησης ακτινοβολίας σε διαφορετικά μήκη κύματος μέσα στο Ορατό και πλησίον του Ορατού φάσματος. Τα εμπορικά διαθέσιμα φασματοφωτόμετρα δίνουν τη δυνατότητα να γίνουν τέτοια πειράματα και καλύπτουν την Εγγύς περιοχή του Υπεριώδους και την Ορατή περιοχή του φάσματος.

Η Ορατή περιοχή του φάσματος περιλαμβάνει φωτονιακές ενέργειες από 36 μέχρι 72 kcal/mole, ενώ η Εγγύς Υπεριώδης περιοχή μέχρι τα 200 nm, επεκτείνει την ενέργεια στα 143 kcal/mole. Η υπεριώδης ακτινοβολία, η οποία περιλαμβάνει μήκη κύματος μικρότερα από 200 nm είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθεί και ως εκ τούτου σπάνια χρησιμοποιείται ως εργαλείο για τη δομική ανάλυση μορίων.

Οι ενέργειες αυτές είναι ικανές να προωθήσουν ή και να διεγείρουν ένα μοριακό ηλεκτρόνιο σε ανώτερο ενεργειακό τροχιακό. Συνεπώς, η φασματοσκοπία απορρόφησης που εφαρμόζεται στην περιοχή αυτή ονομάζεται συχνά ηλεκτρονική φασματοσκοπία. Το

παρακάτω διάγραμμα δείχνει τα διάφορα είδη ηλεκτρονικών διεγέρσεων, οι οποίες μπορούν να λάβουν χώρα μέσα σε οργανικά μόρια ή μόρια που περιέχουν οργανικούς υποκαταστάτες (μεταλλοσύμπλοκα). Από τις έξι μεταπτώσεις που αναφέρονται (Σχήμα 4), μόνο οι δύο χαμηλότερες ενεργειακά μεταπτώσεις επιτυγχάνονται από φωτονιακές ενέργειες στην περιοχή από τα 200 μέχρι τα 800 nm. Ο κανόνας ο οποίος ακολουθείται είναι ο παρακάτω: Μια ενεργειακά ευνοούμενη ηλεκτρονική προώθηση λαμβάνει χώρα από το HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) προς το LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) μοριακό τροχιακό. Το προκύπτον είδος ονομάζεται διεγερμένη κατάσταση (Excited State).



Σχήμα 4: Τύποι ηλεκτρονικών διεγέρσεων

◊ Τα φάσματα απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού

Όταν τα μόρια ενός δείγματος μιας ένωσης εκτίθενται σε ακτινοβολία με ενέργεια ίση με εκείνη που αντιστοιχεί σε πιθανή ηλεκτρονική μετάπτωση μέσα στο μόριο, μέρος της ενέργειας αυτής απορροφάται καθώς το ηλεκτρόνιο προωθείται σε ενεργειακά υψηλότερο τροχιακό. Το φασματοφωτόμετρο καταγράφει τα μήκη κύματος στα οποία λαμβάνει χώρα η απορρόφηση, μαζί με το ποσοστό απορρόφησης σε κάθε μήκος κύματος. Το προκύπτον φάσμα δίνεται ως γράφημα της απορρόφησης με το μήκος κύματος. Αν η εξεταζόμενη ένωση απορροφά στην περιοχή του Ορατού, το προκύπτον φάσμα καταγράφεται. Στην αντίθετη περίπτωση δεν καταγράφεται.

Η απορρόφηση συνήθως καταγράφεται από μηδέν (καθόλου απορρόφηση) έως 2 (99% απορρόφηση). Όταν τα εξεταζόμενα διαλύματα είναι πυκνά, αυτά αραιώνονται έτσι ώστε οι καταγραφόμενες απορροφήσεις να υπακούουν στον νόμο Beer-Lambert. Επειδή η

απορρόφηση ενός δείγματος είναι ανάλογη του αριθμού μορίων που απορροφούν στην φασματοφωτομετρική δέσμη ακτινοβολίας (π.χ. της μοριακής τους συγκέντρωσης στον σωλήνα του δείγματος), είναι απαραίτητο να γίνεται διόρθωση της τιμής της απορρόφησης για αυτόν και για άλλους τεχνικούς λόγους αν τα φάσματα διαφόρων ενώσεων πρόκειται να συγκριθούν και να εξαχθούν συμπεράσματα. Η διορθωμένη τιμή απορρόφησης ονομάζεται "μοριακή απορρόφηση" και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν συγκρίνονται τα φάσματα διαφόρων ενώσεων και προσδιορίζεται η σχετική ισχύς των φωτοαπορροφούντων συστατικών (π.χ. χρωμοφόρα). Έτσι, ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης **ε** ορίζεται από τον νόμο Beer-Lambert.

◊ **Περιορισμοί του νόμου Beer-Lambert**

Η γραμμικότητα του νόμου Beer-Lambert περιορίζεται από χημικούς και οργανολογικούς παράγοντες. Τα αίτια της μη γραμμικότητας περιλαμβάνουν:

- Αποκλίσεις των συντελεστών απορρόφησης σε υψηλές συγκεντρώσεις (C>0.01M) λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων σε στενή επαφή
- Σκέδαση του φωτός λόγω ύπαρξης σωματιδίων στο δείγμα
- Φθορισμό ή φωσφορισμό του δείγματος
- Μεταβολές του δείκτη διάθλασης σε υψηλές συγκεντρώσεις της αναλυόμενης ουσίας
- Μετατοπίσεις χημικών ισορροπιών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης
- Μη μονοχρωματική ακτινοβολία. Αποκλίσεις είναι δυνατόν να περιορισθούν χρησιμοποιώντας ένα σχετικά επίπεδο τμήμα του φάσματος απορρόφησης όπως π.χ. το μέγιστο μιας ζώνης απορρόφησης
- Παράσιτη ακτινοβολία

Πέραν των διεγέρσεων που προαναφέρθηκαν, υπάρχουν και άλλες ιδιότυπες μορφές διέγερσης, όπως εκείνες που οφείλονται σε μεταφορά φορτίου (ταινίες μεταφοράς φορτίου). Παράδειγμα οργανικής ένωσης με απορρόφηση μεταφοράς φορτίου (Charge Transfer Absorption) είναι η νιτροφαινόλη. Η ταινία μεταφοράς φορτίου εμφανίζεται στα 320 nm και έχει συντελεστή ε = 9,000. Στο ανιόν της ίδιας ένωσης η μεταφορά φορτίου είναι πιο έντονη και η απορρόφηση εμφανίζεται στα 400 nm με ε = 15,000 (βαθυχρωμική μετατόπιση).

Ανάλογες ταινίες μεταφοράς φορτίου εμφανίζονται σε ανόργανες ενώσεις (MnO_4^-, CrO_4^{2-}) και σύμπλοκα μεταλλοϊόντων με οργανικές ενώσεις που δρουν ως υποκαταστάτες (π.χ. $[Fe(SPh)_4]^-$). Η παρουσία των ταινιών μεταφοράς φορτίου είναι σημαντική στην

ταυτοποίηση και αναγνώριση ηλεκτρονικών και δομικών ιδιοτήτων σε μεταλλο¨οντικά κέντρα της αβιοτικής και της βιολογικής χημείας.

Παρακάτω δίνεται πίνακας με τα χρωμοφόρα και τα μήκη κύματος, στα οποία αυτά τα χρωμοφόρα απορροφούν στο Υπεριώδες-Ορατό φάσμα (Πίνακας 2). Για κάθε τέτοια ηλεκτρονική διέγερση αποδίδεται ο τύπος και σε πρώτη προσέγγιση το μέγεθος του μοριακού συντελεστή απόσβεσης που συνοδεύει την διέγερση.

Πίνακας 2: Τυπικές απορροφήσεις για απλά χρωμοφόρα στην περιοχή Υπεριώδους-Ορατού

Χρωμοφόρο		**Μετάπτωση**	**λ_{max}**	**log(ε)**
Νιτρίλιο	-C≡N	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0
Αλκίνιο	-C≡C-	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0
Αλκένιο	>C=C<	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0
Αλκοόλη	>C-OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5
Αιθέρας	R-O-R’	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5
Κετόνη	RR’C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
		$n \rightarrow \pi^*$	280	1.5
Αλδεΰδη	RCH=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
		$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0
Αμίνη	RNH_2	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5
Οργανικό οξύ	RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
Εστέρας	RCOOR’	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
Αμίδιο	$R\text{-}CONH_2$	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5
Θειόλη	RSH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3.0
Νιτρο-ομάδα	$-NO_2$	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1.0
Αζω-ομάδα	-N=N-	$n \rightarrow \pi^*$	340	<1.0

Φασματόμετρο Υπερύθρου (InfraRed spectrometer)

Η φασματοσκοπία Υπερύθρου (Infra Red) στοχεύει στην μέτρηση του μήκους κύματος λ (ή της συχνότητας ν) και της έντασης της απορρόφησης φωτός της περιοχής του μέσου-υπερύθρου από ένα δείγμα. Φως από την περιοχή του Υπερύθρου (2.5 - 50 μm, 4000 - 200 cm^{-1}) είναι αρκετά ενεργειακά ισχυρό για να διεγείρει μοριακές δονήσεις προς υψηλότερα ενεργειακά δονητικά επίπεδα. Το μήκος κύματος πολλών ζωνών απορρόφησης IR είναι χαρακτηριστικό συγκεκριμένων τύπων χημικών δεσμών και η φασματοσκοπία IR βρίσκει την μέγιστη χρησιμότητά της στην ποιοτική ανάλυση οργανικών και οργανομεταλλικών μορίων. Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται για να επιβεβαιώσει την ταυτοποίηση συγκεκριμένης ένωσης και ως εργαλείο να βοηθήσει στον προσδιορισμό της δομής νέων συνθετικών μορίων (μαζί με την φασματοσκοπία NMR και φασματοσκοπία μαζών).

Υπάρχουν δύο περιοχές στα φάσματα απορρόφησης IR: α) η περιοχή ενεργών ομάδων και β) η περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος. Η περιοχή ενεργών ομάδων εκτείνεται από τα 4000 μέχρι τα 1300 cm^{-1}. Η περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος εκτείνεται από τα 1300 μέχρι τα 900 cm^{-1}. Πέραν της περιοχής των 400 cm^{-1} εκτείνεται η περιοχή άπω- IR (Far IR) μέχρι τα 180 cm^{-1}.

◊ Η θεωρία της φασματοσκοπίας Υπερύθρου (IR)

Στην περιοχή μέχρι τα 400 cm^{-1} εμφανίζονται απορροφήσεις που οφείλονται σε διεγέρσεις δόνησης και παραμόρφωσης των δεσμών (και περιστροφής) ενός μορίου. Αυτές συνεισφέρουν στα φάσματα IR και Raman. Στην περιοχή του άπω υπερύθρου και την περιοχή των μικροκυμάτων εμφανίζονται αμιγείς διεγέρσεις περιστροφής.

Οι μοριακές διεγέρσεις περιγράφονται με βάση τη φυσική θεωρία του αρμονικού ταλαντωτή. Το σύστημα θεωρείται ότι αποτελείται από το σωμάτιο **m** συνδεδεμένο με δύο ελατήρια πακτωμένα στα δύο άκρα. Έτσι, όταν το σωμάτιο μετατοπισθεί από την θέση ισορροπίας κατά **x** εκτελεί αρμονική ταλάντωση.

Κατά την κλασσική έννοια, η συχνότητα δόνησης ενός σωματιδίου μάζας **m** συνδέεται με την παλινδρομική κίνηση του αρμονικού ταλαντωτή περί μια θέση ισορροπίας μέσα σε δυναμικό **V** που μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

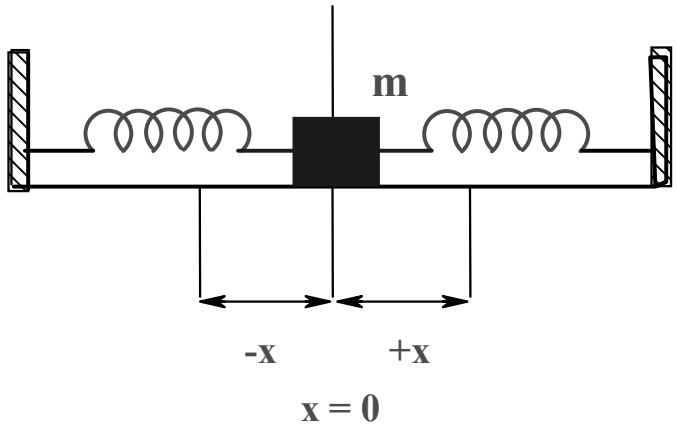
$$\mathbf{V(x)} = \frac{1}{2}\mathbf{kx}^2$$

όπου k είναι μια σταθερά.

Οπότε, η δύναμη που εξασκείται πάνω στο σωματίδιο **m** είναι:

$$\mathbf{F(x) = -\frac{dV(x)}{dx} = -\frac{d(\frac{1}{2}kx^2)}{dx} = -kx}$$

Η δύναμη F(x) εκφράζει δύναμη επαναφοράς που ωθεί το ταλαντευμένο σωματίδιο προς την θέση ισορροπίας. Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως νόμος του Hooke. Έτσι, λοιπόν, το ταλαντούμενο αυτό σωματίδιο αντικατοπτρίζει τον απλό αρμονικό ταλαντωτή (Σχήμα 1).



Σχήμα 1: Μοντέλο απλού αρμονικού ταλαντωτή

Αν εφαρμόσουμε τον δεύτερο νόμο του Newton στην κίνηση του αρμονικού ταλαντωτή, θα έχουμε:

$$\mathbf{F = m \cdot a}$$

$$\mathbf{-kx = m \cdot \frac{d^2x}{dt^2}}$$

$$\mathbf{m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0}$$

Η εξίσωση αυτή κίνησης του αρμονικού ταλαντωτή, η παραπάνω σχέση γράφεται ως εξής:

$$\mathbf{\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k}{m}x}$$

Η εξίσωση αυτή απαιτεί την ύπαρξη μιας συνάρτησης x(t) τέτοιας ώστε να υπακούεται η προαναφερθείσα σχέση στα πλαίσια της αρμονικής κίνησης. Με βάση τα δεδομένα αυτή η συνάρτηση που διαθέτει τέτοιες ιδιότητες είναι:

$$\mathbf{x(t) = A\cos(\omega t+\delta)}$$

όπου Α, ω και δ σταθερές που ενυπάρχουν στην συνημιτονοειδή κίνηση που περιγράφεται από την συνάρτηση x(t).

Συνεπώς, προκύπτει ότι:

$$\frac{dx}{dt} = -\omega A\sin(\omega t + \delta) \text{ και } \frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 A\cos(\omega t + \delta)$$

Άρα: $-\omega^2 A\cos(\omega t+\delta) = -(k/m)A\cos(\omega t+\delta)$

Οπότε: $$\omega^2 = \frac{k}{m}$$

Κάτω από τις συνθήκες αυτές, η επιλεγείσα συνημιτονοειδής συνάρτηση x(t) αποτελεί λύση της εξίσωσης κίνησης του αρμονικού ταλαντωτή. Έτσι, **ω** είναι η κυκλική συχνότητα $\omega = 2\pi\nu = 2\pi\frac{1}{T}$, με **ν** την συχνότητα, **T** την περίοδο της αρμονικής κίνησης και **δ** την σταθερά φάσης της αρμονικής ταλάντωσης.

Άρα, $\nu = \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$

και:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

όπου **k** είναι η σταθερά δυνάμεως σε dyn/cm.

Η συχνότητα δόνησης ενός διατομικού μορίου με μάζες m_1 και m_2 και με σταθερά δυνάμεως **k** δίνεται επίσης από την σχέση:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{σε } \text{cm}^{-1})$$

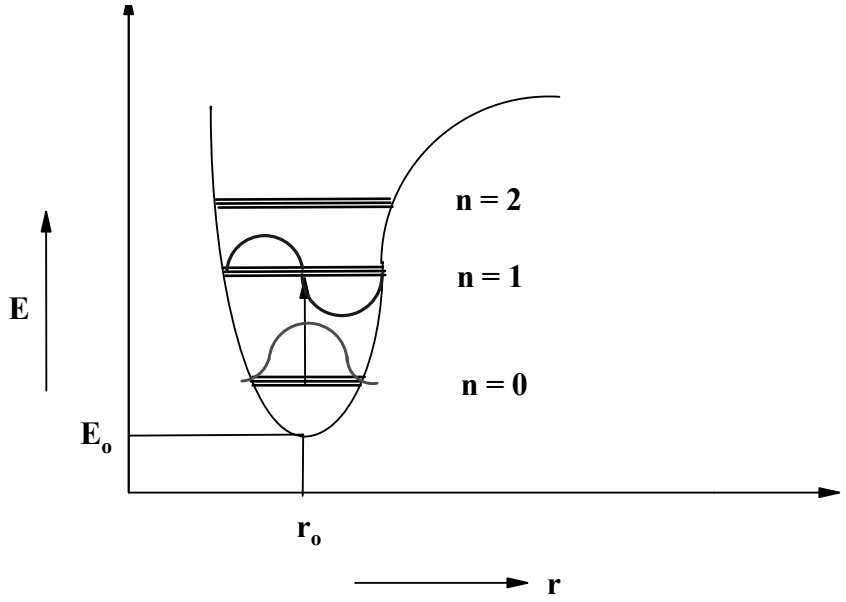
και

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \text{ή} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

όπου **μ** είναι η ανηγμένη μάζα του συστήματος και **c** η ταχύτητα του φωτός.

Η σταθερά δυνάμεως **k** αντανακλά την σταθερότητα του δεσμού.

Ενώ, όμως, οι προσεγγίσεις που προαναφέρθηκαν αναφέρονται σε συμπεριφορά αρμονικού ταλαντωτή, στην πραγματικότητα οι δονήσεις δεν είναι πλήρως αρμονικές. Έτσι, η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας του συστήματος ως προς την απόσταση δεν είναι παραβολή. Τουναντίον, αποτελεί συμπεριφορά του περιγράφεται με καμπύλες τύπου Morse, όπως π.χ. η παρακάτω (Σχήμα 2):



Σχήμα 2: Καμπύλη Morse ενός διατομικού μορίου με στάθμες δόνησης n και υποστάθμες περιστροφής

Η δονητική συμπεριφορά του διατομικού συστήματος που περιγράφεται μέσω της καμπύλης Morse εκφράζεται με την εξίσωση

$$\mathbf{V = [1 - e^{-\alpha(r-r_o)}]^2}$$

όπου **V** είναι η δυναμική ενέργεια τυ συστήματος

D η φασματοσκοπική ενέργεια διάστασης

r_o η απόσταση ισορροπίας

r η συγκεκριμένη απόσταση των δύο ομάδων του υπό εξέταση συστήματος

α η σταθερά του μορίου, η οποία εκφράζει την αρμονικότητα της καμπύλης

Στην περίπτωση του αρμονικού ταλαντωτή οι στάθμες ενέργειας για μεγάλα **n** διαφέρουν μεταξύ τους κατά το ίδιο ποσό. Στην περίπτωση, όμως, του μη αρμονικού ταλαντωτή δεν ισχύει αυτό. Επιπλέον, είναι αναμενόμενο και φαίνεται στο προαναφερθέν σχήμα ότι σε κάθε στάθμη ενέργειας δόνησης υπάρχουν υποστάθμες περιστροφής του μορίου.

Αν θεωρήσουμε ότι το μόριο βρίσκεται στη βασική κατάσταση δόνησης, που παριστάνεται από την στάθμη δόνησης n = 0, τότε η πιθανότητα να βρεθεί το μόριο στο κέντρο του επιπέδου n = 0 είναι μεγάλη (η κινητική ενέργεια εκεί είναι μέγιστη). Αν τώρα το μόριο διεγερθεί στην δονητική στάθμη n = 1, η πιο πιθανή θέση είναι εκείνη στον κόμβο του

κύματος εκατέρωθεν του οποίου εκτελεί ταλαντώσεις πλησιάζοντας σε θέσεις ισορροπίας, στις οποίες έχουμε το μέγιστο μήκος κύματος.

Κβαντομηχανικά, όμως, η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει την δονητική αυτή συμπεριφορά τείνει στο μηδέν και έξω από το φρέαρ (πηγάδι) δυναμικού. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μικρή πιθανότητα το μόριο να βρεθεί έξω από το φρέαρ αυτό αν και η ενέργεια του είναι μικρότερη από εκείνη που απαιτείται να εξέλθει από τα τοιχώματα του δυναμικού. Έτσι, προκύπτει το **φαινόμενο σήραγγας (tunneling effect),** που εξηγεί πολλά φαινόμενα μη εξηγήσιμα με την κλασσική φυσική.

Στη συνήθη θερμοκρασία το μεγαλύτερο πλήθος μορίων βρίσκεται στη δονητική κατάσταση n = 0. Απορρόφηση, λοιπόν, του μορίου στο υπέρυθρο σημαίνει διέγερση της μορφής π.χ. n = 0→ n = 1 μέσα στην ίδια ηλεκτρονική κατάσταση. Η διέγερση αυτή λέγεται **βασική δόνηση τάσεως (stretching vibration)**. Οι διεγέρσεις του τύπου 0→2, 0→3 είναι απαγορευμένες. Εμφανίζονται, όμως, ως ασθενείς απορροφήσεις με συχνότητα 2 και 3 φορές μεγαλύτερη από την βασική. Οι απορροφήσεις αυτές ονομάζονται **υπερτονικές δονήσεις (overtones)**.

Η διαφορά ενέργειας **ΔE** για την διέγερση 0→1 είναι:

$$\mathbf{\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu.}$$

και

$$\mathbf{\Delta E = (1+1/2)h\nu_\delta - 1/2h\nu_\delta = h\nu_\delta}$$

Συνεπώς, $\mathbf{\nu = \nu_\delta}$

Άρα, η συχνότητα απορρόφησης ή εκπομπής στο υπέρυθρο είναι ίση με την συχνότητα δόνησης του μορίου. Οπότε, εφόσον κάθε μόριο έχει χαρακτηριστική συχνότητα δόνησης θα έχει και συγκεκριμένη συχνότητα απορρόφησης στο υπέρυθρο.

◊ Κανόνες επιλογής

Οι κανόνες επιλογής (Selection Rules), οι οποίοι ισχύουν στην περίπτωση των φασμάτων Υπερύθρου (IR), καθορίζουν πότε μια δονητική διέγερση είναι επιτρεπτή και πότε είναι απαγορευμένη. Οι κανόνες αυτοί επιλογής, συνεπώς, είναι οι παρακάτω:

Κανόνας 1: Για να εμφανιστεί μια απορρόφηση δόνησης στο υπέρυθρο θα πρέπει το μόριο κατά τη διάρκεια της δόνησης να παρουσιάζει μεταβολή της διπολικής ροπής.

Στο ολοκλήρωμα μεταβατικής ροπής

$$\mathbf{P_{mn}} = \int \psi_m p \psi_n dv$$

Αν ο τελεστής **p** για τη διέγερση m→n, με τις αντίστοιχες κυματικές συναρτήσεις των καταστάσεων αυτών ψ_m και ψ_n, είναι μηδέν τότε η διέγερση είναι απαγορευμένη.
Το ολοκλήρωμα μεταβατικής ροπής $\mathbf{P_{mn}}$ είναι μηδέν εκτός από τις περιπτώσεις που m-n =±1.
Παράδειγμα: Οι συμμετρικές ομάδες ή συμμετρικά μόρια (H_2, Cl_2, κ.ά.) δεν απορροφούν στην περιοχή του IR. Τα μόρια αυτά δίνουν φάσματα Raman. Στα φάσματα αυτά, οι εντάσεις των απορροφήσεων εξαρτώνται από την επιδεκτικότητα πολώσεως του μορίου. Με την έννοια αυτή, τα φάσματα Raman συμπληρώνουν τα φάσματα Υπερύθρου (IR).

Κανόνας 2: Μια δονητική διέγερση είναι απαγορευμένη, όταν δεν γίνεται μεταξύ γειτονικών επιπέδων ενέργειας δόνησης.
Παράδειγμα: Η βασική δόνηση τάσεως 0→1 είναι επιτρεπτή
Οι υπερτονικές διεγέρσεις 0→2 και 0→3 είναι απαγορευμένες.

Παρακάτω δίνονται οι απορροφήσεις των διαφόρων ομάδων στην περιοχή του Υπερύθρου, οι συχνότητες και οι σχετικές εντάσεις αυτών (Πίνακας 1). Οι συχνότητες εμφάνισης των ομάδων αυτών εξαρτώνται από το περιβάλλον της εξεταζόμενης ομάδας, την ισχύ του δεσμού που περιγράφει την εμφανιζόμενη δόνηση, την ανηγμένη μάζα του συστήματος, κ.ά.

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικές δονήσεις στην περιοχή του Υπερύθρου (IR)

Τύπος δεσμού	**Μοριακή Ένωση**	**Κυματάριθμοι (cm^{-1})**	**Ένταση**
C-H	Αλκάνιο (sp^3 carbon)	2850-3000	strong
	Αλκένιο (sp^2 carbon)	3000-3100	medium
	Αρωματικό	3030-3150	medium
C-C	Αλκάνιο (sp^3 carbon)	Συνήθως δύσκολο να ερμηνευθεί ή προσδιορισθεί	
C=C	Αλκένιο (sp^2 carbon)	1600-1680	weak-medium
	Αρωματικό	1475 και 1600	medium
C-O	Αλκοόλη, αιθέρας, εστέρας, καρβοξυλικό οξύ	1050-1150	medium
C=O	Αλδεΰδη, κετόνη, καρβοξυλικό οξύ, εστέρας	1700-1740	strong
	Αμίδιο	1630-1680	strong
O-H	Αλκοόλη, φαινόλη	3200-3400	strong
	Καρβοξυλικό οξύ	2500-3000	medium
N-H	Αμίνη και αμίδιο	3100-3500	medium-strong

Η συχνότητα των χαρακτηριστικών δονήσεων στην φασματοσκοπία IR δίνεται σε κυαματαριθμούς (wavenumbers), οι οποίοι εκφράζονται σε μονάδες cm^{-1}.

Στην περίπτωση που οργανικοί υποκαταστάτες συναρμοσθούν με μέταλλα και μάλιστα μεταβατικά, η δονητική τους συμπεριφορά αλλάζει. Στην περίπτωση αυτή, οι κλασσικές θεωρίες δεσμού (CFT, MOT, AMOT, κ.ά.) συμβάλλουν στην εξήγηση των φασμάτων υπερύθρου (FTIR) και Raman, τα οποία χαρακτηρίζονται από σημαντικές μετατοπίσεις των απορροφήσεων των συναρμοσμένων ενεργών ομάδων. Κλασσικό παράδειγμα αποτελούν οι μεταλλοκαρβονυλικές ενώσεις.

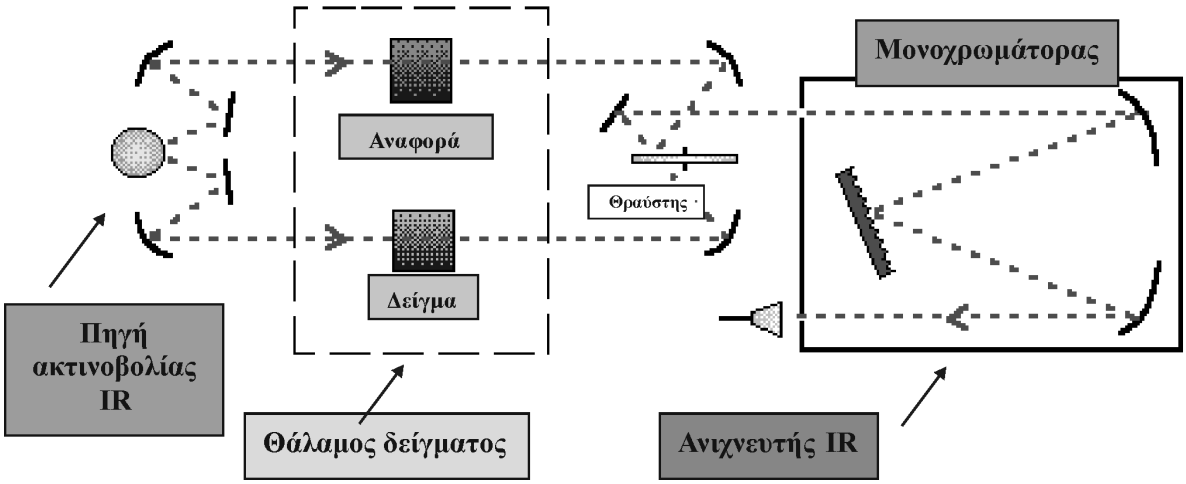
◊ Οργανολογία φασματομέτρων Υπερύθρου

Παρακάτω περιγράφονται δύο χαρακτηριστικοί τύποι φασματομέτρων υπερύθρου.

IR φασματόμετρα διασποράς

Τα φασματόμετρα αυτά χρησιμοποιούν φράγμα περίθλασης μέσα σε έναν μονοχρωμάτορα για να δασπείρουν τα διαφορετικά μήκη κύματος του φωτός. Τα όργανα αυτά στην πλειονότητά τους έχουν αντικατασταθεί πλέον από σύγχρονα όργανα FT-IR. Βρίσκουν, όμως, ακόμη χρήση σε συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως η παρακολούθηση ενός μήκους κύματος IR στην μελέτη της κινητικής ταχέων αντιδράσεων.

Το σχήμα ενός τέτοιου οργάνου φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 3):

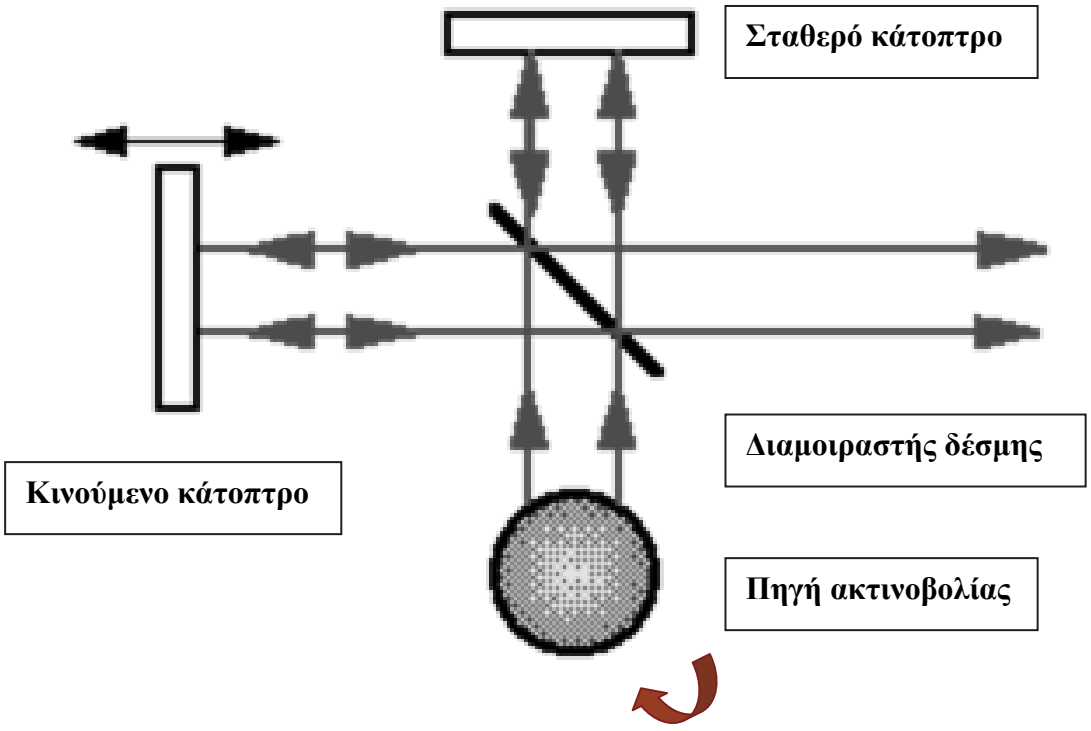


Σχήμα 3: Φασματόμετρο διασποράς IR

Φασματόμετρα FT-IR

Τα πιο σύγχρονα FT-IR φασματόμετρα χρησιμοποιούν τεχνικές μετασχηματισμού Fourier σε συνδυασμό με ένα συμβολόμετρο Michelson.

Το συμβολόμετρο Michelson φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 4):



Σχήμα 4: Συμβολόμετρο Michelson

Για την καταγραφή ενός τέτοιου φάσματος απορρόφησης, ένα κάτοπτρο του συμβολόμετρου κινείται για να προκαλέσει συμβολή στην ακτινοβολία που φθάνει στον ανιχνευτή. Επειδή όλα τα μήκη κύματος περνούν μέσα από το συμβολόμετρο, το συμβολόγραμμα έχει πολύπλοκη μορφή. Το φάσμα απορρόφησης ως συνάρτηση του κυματαριθμού (cm^{-1}) λαμβάνεται από τον μετασχηματισμό Fourier του συμβολογράμματος, το οποίο είναι συνάρτηση της κίνησης του κατόπτρου (cm). Ο τύπος αυτός οργάνου δεν φέρει την κυψελίδα αναφοράς του οργάνου διασποράς. Έτσι, ένα φάσμα αναφοράς καταγράφεται και αποθηκεύεται στην μνήμη προκειμένου να "αφαιρεθεί" επακόλουθα από το φάσμα του δείγματος.

- **Πως λειτουργεί όμως το φασματόμετρο FT-IR και πως προκύτει ένα φάσμα FT-IR;**

Τα σύγχρονα φασματόμετρα Υπερύθρου (IR) διαφέρουν σημαντικά από τα αρχικώς διατιθέμενα IR φασματόμετρα διασποράς (dispersion spectrometers). Ενώ υφίσταται ακόμη ανάγκη ύπαρξης διπλής δέσμης IR φασματομέτρων διασποράς για εργασία υψηλής διακριτικότητας, τα σύγχρονα όργανα-φασματόμετρα σήμερα χρησιμοποιούν το σύστημα IR με μετασχηματισμούς Fourier (Fourier Transform Infrared, FT-IR).

Ο μετασχηματισμός Fourier είναι μια μαθηματική διεργασία, η οποία χρησιμοποιείται για τον μετασχηματισμό μιας πολύπλοκης καμπύλης στις συστατικές της καμπύλες. Σε ένα όργανο Υπερύθρου IR με μετασχηματισμό Fourier, η πολύπλοκη καμπύλη είναι ένα συμβολόγραμμα (interferogram) ή το άθροισμα των συμβολών ενίσχυσης και απόσβεσης που προκύπτουν από την επαλληλία κυμάτων ακτινοβολίας. Οι συστατικές καμπύλες είναι το φάσμα Υπερύθρου (IR). Το συμβατικό φάσμα Υπερύθρου υπολογίζεται από το συμβολόγραμμα που έχει υποστεί μετασχηματισμό Fourier, παρέχοντας ένα φάσμα διαπερότητας (%T) - συχνότητας ακτινοβολίας (cm^{-1}).

Η καρδιά ενός φασματόμετρου FT-IR είναι ένα συμβολόμετρο (interferometer). Το συμβολόμετρο συμβάλλει στην ανάπτυξη του συμβολογράμματος (interferogram). Το συμβολόγραμμα δημιουργείται μέσω των εξειδικευμένων οπτικών συστημάτων του οργάνου FT-IR. Τα κυριότερα εξαρτήματα περιλαμβάνουν ένα κινούμενο κάτοπτρο και έναν διαμοιραστή δέσμης. Το κινούμενο κάτοπτρο είναι υπεύθυνο για την ποιότητα του συμβολογράμματος, και είναι πολύ σημαντικό να κινείται το κάτοπτρο με σταθερή ταχύτητα. Για τον λόγο αυτό, το κινούμενο κάτοπτρο είναι συνήθως το πιο ακριβό εξάρτημα του φασματομέτρου FT-IR. Ο διαμοιραστής δέσμης είναι απλώς ένα εξάρτημα από ημι-ανακλαστικό υλικό, συνήθως από υμένιο mylar (mylar film), το οποίο κείται μεταξύ δύο κομματιών από υλικό διαφανές στο IR. Ο διαμοιραστής δέσμης διαμοιράζει τη δέσμη IR σε δύο (50-50%) δέσμες της ίδιας έντασης ακτινοβολίας, κατευθυνόμενες στο σταθερό και κινούμενο κάτοπτρο, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, ανασυνδυάζει τις δύο προκύπτουσες δέσμες αφού αυτές πρώτα αναγκαστούν να διανύσουν διαφορετικές αποστάσεις (κατευθυνόμενες προς ανάκλαση σε κάθε κάτοπτρο). Όταν οι διαχωρισθείσες δέσμες ακτινοβολίας

ανασυνδυάζονται κατόπιν εισαγωγής διαφοράς οπτικής διαδρομής με τον προαναφερθέντα τρόπο, λαμβάνει χώρα συμβολή μεταξύ κυμάτων διαφόρων μηκών κύματος. Η συμβολή αυτή προκαλεί κάποια από τα μήκη κύματος να αποκλεισθούν. Ποια συγκεκριμένα μήκη κύματος αντικατοπτρίζουν συμβολή απόσβεσης εξαρτάται από την διαφορά οπτικής διαδρομής μεταξύ των δύο ημίσεων (διαμοιρασθέντων) δεσμών ακτινβολίας. Το συμβολόμετρο χρησιμοποιεί το κινούμενο κάτοπτρο για να ανακλάσει την μια από τις δύο δέσμες και έτσι εισάγει ένα εύρος στις διαφορές οπτικής διαδρομής, προκαλώντας όλα τα μήκη κύματος να συμβάλλουν αποσβεστικά σε διάφορους χρόνους κατά τη διάρκεια της σάρωσης του κατόπτρου. Το μοτίβο της συμβολής που δημιουργείται στην ανασυνδυασμένη δέσμη μετρείται από έναν φωτοανιχνευτή, ο οποίος εισάγει το συμβολόγραμμα. Ένας υπολογιστής, στη συνέχεια, χρησιμοποείται για την μετατροπή του συμβολογράμματος σε παραδοσιακό φάσμα διαπερότητας (%T) - συχνότητας ακτινοβολίας (cm^{-1}).

Πίνακας χαρακτηριστικών ζωνών απορρόφησης στο IR

Ο παρακάτω πίνακας (πίνακας 2) αναφέρει μερικές από τις πιο συνηθισμένες ενεργές ομάδες και την χαρακτηριστική περιοχή ενέργειας απορρόφησης IR.

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικές ομάδες ατόμων, δεσμοί και συχνότητες απορρόφησης στο Υπερύθρο (IR)

Ομάδα	**Δεσμός**	**Ενέργεια (cm^{-1}) κατά προσέγγιση**
Υδροξύλιο	O-H	3610-3640
Αμίνες	N-H	3300-3500
Αρωματικοί δακτύλιοι	C-H	3000-3100
Αλκένια	C-H	3020-3080
Αλκάνια	C-H	2850-2960
Νιτρίλια	C≡N	2210-2260
Καρβονύλια	C=O	1650-1750
Αμίνες	C-N	1180-1360

- **Τεχνική λήψης φασμάτων**

Παρασκευή δείγματος

1. Φάσματα IR υγρών

Φάσματα IR υγρών ουσιών μπορούν να ληφθούν είτε από καθαρό υγρό ή από διάλυμα υγρού σε κατάλληλο διαλύτη. Γενικά, είναι επιθυμητό να λαμβάνεται φάσμα από καθαρό υγρό, αν είναι δυνατόν, επειδή κατ' αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η παρεμβολή από την απορρόφηση του διαλύτη. Επειδή οι εντάσεις των ζωνών δονητικής απορρόφησης είναι γενικά αρκετά υψηλές, είναι αναγκαίο το μήκος διαδρομής του υλικού μέσα από το οποίο περνά η ακτινοβολία IR να είναι μικρό (ίσο ή λιγότερο από 0.1 mm, ως γενικός κανόνας). Για να εξετάσουμε ένα καθαρό υγρό, συνεπώς, θα πρέπει: α) να τοποθετηθεί μια σταγόνα υγρού στην επιφάνεια μιας πολύ καλά γυαλισμένης πλάκας άλατος (όπως, NaCl, KBr, ή AgCl), β) στη συνέχεια να τοποθετηθεί μια δεύτερη πλάκα πάνω από την πρώτη πλάκα έτσι ώστε το υγρό να διασπαρεί υπό μορφή λεπτού υμενίου μεταξύ των δύο πλακών, και γ) να κλειδωθούν οι δύο πλάκες μαζί με κατάλληλο τρόπο. Για τον σκοπό αυτό υπάρχουν εμπορικά διαθέσιμοι υποδοχείς πλακών, οι οποίοι είναι πολύ εύκολο να χρησιμοποιηθούν.

Για την λήψη φάσματος IR από διάλυμα μιας ένωσης, πρέπει να παρασκευασθεί διάλυμα της ένωσης με συγκέντρωση ~0.2 M σε κάποιον κατάλληλο διαλύτη (τετραχλωράνθρακας, διθειάνθρακας και χλωροφόρμιο είναι οι συχνά χρησιμοποιούμενοι διαλύτες. Μη χρησιμοποιείτε νερό!!). Το φάσμα αυτού του διαλύματος μπορεί να ληφθεί είτε με τη μορφή λεπτού υμενίου του διαλύματος διεσπαρμένου μεταξύ των δύο πλακών (όπως αναφέρθηκε παραπάνω) είτε μέσα σε κυψελίδα IR υγρού. Αν χρησιμοποιείται κυψελίδα IR, τότε μια δεύτερη κυψελίδα με το ίδιο μήκος διαδρομής, που περιέχει καθαρό διαλύτη, τοποθετείται γενικά στη δέσμη αναφοράς του φασματομέτρου, έτσι ώστε οι ζώνες IR του διαλύτη να μην περιληφθούν στο επιθυμητό φάσμα. Αν δεν χρησιμοποιείται κυψελίδα αναφοράς, οι ζώνες απορρόφησης του διαλύτη θα πρέπει να μη ληφθούν υπόψη στην αποτίμηση του προκύπτοντος φάσματος (στο βαθμό που δεν παρεμβάλλονται και επικαλύπτουν τις ζώνες απορρόφησης της ένωσης που μελετάται).

2. Φάσματα IR στερεών

α. Η μέθοδος πηκτού εναιωρήματος (Mull)

Στη μέθοδο αυτή, το στερεό δείγμα κονιοποιείται πλήρως, χρησιμοποιώντας γουδί (ιγδίο), με ένα ασθενώς απορροφούν μη πτητικό υγρό μέχρις ότου σχηματισθεί πηκτό εναιώρημα (πάστα).





Η πάστα διασπείρεται στην επιφάνεια πλάκας άλατος χλωριούχου νατρίου και καλύπτεται από μια άλλη παρόμοια πλάκα. Το πάχος του δείγματος ρυθμίζεται με περιστροφή και πίεση μεταξύ των δύο πλακών για να απομακρυνθεί η περίσσεια του υλικού. Είναι πολύ σημαντικό το δείγμα να είναι κονιοποιημένο σε μέγεθος σωματιδίων πολύ λεπτής σκόνης για να ελαττωθεί η σκέδαση του φωτός και η χάραξη των πλακών άλατος. Το πιο σύνηθες αντιδραστήριο είναι το ορυκτέλαιο Nujol, το οποίο είναι διαφανές στο υπέρυθρο εκτός από στενές ζώνες απορρόφησης στα 2900, 1450 και 1375 cm^{-1}. Ένα εναλλακτικό υγρό παρασκευής πάστας, το οποίο δεν απορροφά στις περιοχές αυτές είναι μια υπερφθοροκηροσίνη, όπως το Fluorolube S.

Βήματα για την παρασκευή δείγματος Nujol

- Μικρή ποσότητα δείγματος (αρκετή να καλύψει την άκρη μιας μικρής σπάτουλας) 1-3 mg τοποθετείται σε γουδί από αχάτη και κονιοποιείται πλήρως. Προτείνεται κονιοποίηση για 3-5 min. Η κονιοποίηση πρέπει να είναι πλήρης και να οδηγεί σε πολύ καλή ομογενοποίηση του δείγματος.
- Μια σταγόνα από Nujol τοποθετείται στο γουδί και συνεχίζεται η κονιοποίηση μέχρι ότου το στερεό να αναμιχθεί με το Nujol πλήρως και κατά τρόπο ομοιογενή.
- Απομακρύνονται οι πλάκες NaCl από τον ξηραντήρα. Οι πλάκες επιλέγονται καθόσον δεν απορροφούν στην εξεταζόμενη περιοχή IR. Στην περίπτωση που το δείγμα περιέχει νερό, καλό είναι να χρησιμοποιούνται πλάκες από φθοριούχο ασβέστιο (CaF_2), το οποίο είναι αδιάλυτο στο νερό.
- Χρησιμοποιώντας μια πλατειά σπάτουλα, η πάστα μεταφέρεται στην επιφάνεια μιας πλάκας NaCl, με προσοχή ώστε να μην χαραχθεί η πλάκα με τη σπάτουλα.
- Η δεύτερη πλάκα τοποθετείται πάνω από την πάστα και οι πλάκες περιστρέφονται έτσι ώστε να διασπαρθεί η πάστα μεταξύ των δύο πλακών ομοιογενώς και υπό μορφή λεπτού στρώματος.
- Οι πλάκες τοποθετούνται στον υποδοχέα πλακών και λαμβάνεται το φάσμα IR.
- Στο τέλος, οι πλάκες καθαρίζονται με λεπτό ύφασμα, και στη συνέχεια ξηραίνονται με ύφασμα υγραθέν με ακετόνη ή αιθανόλη. Νερό δεν πρέπει να χρησιμοποιείται. Οι πλάκες τοποθετούνται στη συνέχεια στον ξηραντήρα.

β. Η μέθοδος δισκίου KBr



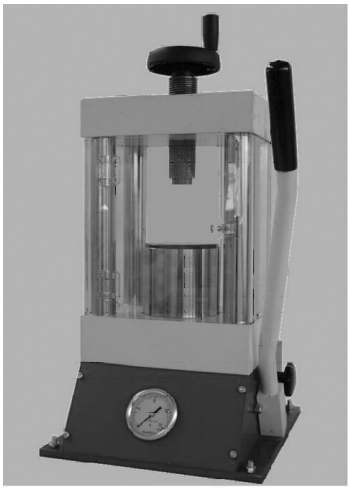
Στη μέθοδο αυτή το στερεό δείγμα κονιοποιείται πλήρως με καθαρό, ξηρό KBr. Το μίγμα πιέζεται σε υδραυλική πρέσα για τον σχηματισμό διαφανούς δισκίου και το φάσμα IR του δισκίου καταγράφεται. Είναι πολύ σημαντικό στη μέθοδο αυτή τα στερεά δείγματα να κονιοποιούνται σε γουδί από αχάτη σε πολύ λεπτή σκόνη και να αναμιγνύονται πάρα πολύ καλά. Το δισκίο δημιουργείται με πίεση σε πρέσα, μέσα σε μήτρα (die), κάτω από κενό. Ο λόγος είναι ότι κάτω από κενό αποτρέπεται η παγίδευση αέρα, η οποία προκαλεί νεφέλωση του δισκίου. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου

αυτής είναι ότι το KBr δεν παρουσιάζει απορροφήσεις στην περιοχή Υπερύθρου πάνω από τα 250 cm^{-1}. Έτσι, το φάσμα IR της εξεταζόμενης ουσίας, το οποίο προκύπτει, είναι ανεπηρέαστο από το KBr.

ΠΡΟΣΟΧΗ: Ένα μειονέκτημα της μεθόδου KBr είναι ότι για ενώσεις συναρμογής το ιόν Br^- από το KBr μπορεί να αντικαταστήσει υποκαταστάτες στην εξεταζόμενη ένωση, της οποίας το φάσμα επιδιώκεται να ληφθεί. Αν αυτό δεν γίνει αντιληπτό από τον πειραματιστή, είναι δυνατόν να γίνει λάθος αποτίμηση του φάσματος.

Βήματα για την παρασκευή δισκίου KBr

- Ποσότητα KBr τοποθετείται σε γουδί από αχάτη και κονιοποιείται σε λεπτή σκόνη.
- Προστίθεται μικρή ποσότητα της εξεταζόμενης ένωσης (1% της ποσότητας KBr) μέχρις ότου ληφθεί ομογενές μίγμα. Προτείνεται αποτελεσματική κονιοποίηση για 3-5 min.



- Η μήτρα (die) βγαίνει από τον ξηραντήρα, συγκροτείται (σύμφωνα με τις οδηγίες) και το μίγμα μεταφέρεται σ' αυτήν. Η συγκρότηση της συσκευής της μήτρας ολοκληρώνεται.
- Η μήτρα (die) τίθεται κάτω από κενό με τη βοήθεια αντλίας κενού.
- Η μήτρα (die) τοποθετείται στην υδραυλική πρέσα, κάτω από τις οδηγίες του διδάσκοντα. Εφαρμόζεται πίεση η οποία μπορεί να φθάσει μέχρι 9 τόνους. Η πίεση διατηρείται για 10 sec. Στη συνέχεια απελευθερώνεται η πίεση.
- Απομακρύνεται η αντλία από τη μήτρα (die) και η αντλία σταματά.
- Το δισκίο απομακρύνεται (το δισκίο θα πρέπει να είναι ημιδιαφανές ή διαφανές) από τη μήτρα και τοποθετείται στον υποδοχέα δισκίου (holder). Ο υποδοχέας με το δισκίο τοποθετείται στο φασματόμετρο και καταγράφεται το φάσμα IR.
- Απομακρύνεται ο υποδοχέας δισκίου, απορρίπτεται το δισκίο και επαναφέρεται η μήτρα και ο υποδοχέας δισκίου στον ξηραντήρα. Η μήτρα πρέπει να διατηρείται καθαρή!!!.

Στην περίπτωση που επιδιώκεται η λήψη φάσματος στην περιοχή του άπω υπερύθρου (Far-IR) μέχρι τα 80 cm^{-1}, τότε αντί δισκίου KBr χρησιμοποιείται δισκίο από CsI. Το ιωδιούχο καίσιο είναι διαφανές μέχρι την συχνότητα αυτή και αποτελεί την καλύτερη επιλογή.